

N° 8

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR

OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

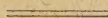
PASCAL SNITTER

Ingénieur-Chimiste E.C.B.



1° Contribution à l'Étude de la Camphénylone
et de ses dérivés

2° Contribution à l'Étude du Vieillissement
des Vernis gras



Soutenue en Janvier 1934 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président..... MM. KIRRMANN, professeur.

Examineurs. { DUPONT, professeur.
TRUCHET, professeur.



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

6, Rue Sainte-Eugénie, 6

1933

1934

N° 9

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

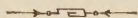
POUR

OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

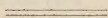
PASCAL SNITTER

Ingénieur-Chimiste E.C.B.



1° Contribution à l'Étude de la Camphénylone
et de ses dérivés

2° Contribution à l'Étude du Vieillissement
des Vernis gras



Soutenue en Janvier 1934 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président MM. KIRRMANN, professeur.

Examineurs . { DUPONT, professeur.
TRUCHET, professeur.



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE
6, Rue Sainte-Eugénie, 6

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen.....</i>	CHAINE.....	Anatomie comparée et Embryogénie.
<i>Doyens honoraires..</i>	PADÉ.....	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART.....	Astronomie.
	DUPONT.....	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
<i>Professeurs honoraires..</i>	BÉNARD.	
	VÈZES.	
	VIGOUROUX.	
	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
	RICHARD.	
	DUPONT.	
	PICART.....	Astronomie.
	GUINCHANT.	Physique générale.
<i>Professeurs.</i>	CHAINE.....	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET..	Mécanique rationnelle.
	MERCIER....	Physique expérimentale.
	DAGUIN	Géologie et Minéralogie.
	DAURE.....	Physique.
	KIRRMANN..	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD ...	Zoologie et Physiologie animale.
	GENEVOIS ..	Physiologie végétale et chimie biologique.
	DANGEARD .	Botanique.
	MILLOUX ...	Calcul infinitésimal et analyse supérieure.
	TRUCHET ...	Chimie organique.
	N.....	Chimie industrielle.
	MANVILLE.	
	AVEL	Zoologie.
	GARD.....	Botanique.
	BRUS.....	Chimie.
<i>Maître de conférences honoraire</i>	ARRIVAUT	
	ARTIGUELONG.	
<i>Maîtres de conférences.</i>		
<i>Maître de conf. adjoint</i>		
<i>Secrétaire..</i>		



A mon Père, A ma Mère

A ma Femme, A mon Fils

A tous les Miens

En témoignage d'affection et de reconnaissance

A mon Oncle Léopold KALISH

Docteur en Droit

Témoignage de profonde reconnaissance

A mon Maître Monsieur G. DUPONT

Chevalier de la Légion d'Honneur,
Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences
de Bordeaux,
Professeur à la Sorbonne.

Hommage respectueux et reconnaissant



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur A. RICHARD

Chevalier de la Légion d'Honneur,
Professeur honoraire à la Faculté des Sciences,
Directeur honoraire de l'Ecole de Chimie,

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA CAMPHÉNILONE ET DE SES DÉRIVES

INTRODUCTION

L'étude des cétones terpéniques présente un intérêt considérable, soit au laboratoire comme matière première (les cétones étant en général très réactives), soit par leurs applications industrielles ou pharmaceutiques.

Le camphre, produit naturel abondant, et que l'on peut obtenir à partir du chlorure de bornyle par une série de réactions bien connues, a été une des cétones les plus étudiées et il semblait en première étude qu'on ne pût disposer au laboratoire d'une autre cétone terpénique, d'un accès aussi facile, se prêtant, elle aussi, à des recherches intéressantes.

Nous avons voulu par notre modeste contribution à l'étude de la camphénilone, combler cette lacune en cherchant à améliorer les procédés de fabrication de cette cétone.

La camphénilone est une cétone dérivant du camphène par diverses oxydations connues depuis 40 ans.

Nous espérons apporter dans ce qui suit des résultats intéressants, d'une part, par les perfectionnements de la fabrication, d'autre part, — et c'est ici le point important de nos recherches, — par les quelques nouvelles propriétés de la camphénilone.

Nous espérons que cette étude pourra contribuer à ouvrir à la camphénilone un certain avenir industriel puisqu'elle est un solvant remarquable de la nitrocellulose et un solvant cryoscopique précieux.

Nous diviserons notre travail en quatre chapitres :

Chapitre I^{er}. — *Historique du camphène*;

Chapitre II. — *Préparation pratique du camphène; ses diverses oxydations*;

Chapitre III. — *Préparation de la camphénilone*;

Chapitre IV. — *Etude des dérivés de la camphénilone*.

Ce travail a été fait au laboratoire de l'Institut du Pin sous la direction de M. le doyen Dupont. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il a mise à m'accueillir dans son laboratoire et me diriger dans cette branche si intéressante, mais si complexe, la série terpénique.

CHAPITRE I

HISTORIQUE DU CAMPHÈNE

Le camphène est l'unique hydrocarbure solide de formule $C^{10} H^{16}$ que l'on rencontre dans la nature.

Il se trouve dans le règne végétal sous ces deux modifications optiquement actives : le l et le d camphène.

Dans ce qui suit, nous allons faire un bref historique de ses origines naturelles et synthétiques.

Camphène naturel.

Bouchardat (1) isola le camphène naturel dans l'essence d'aspic (*Lavandula Spica*); d'après lui, ce camphène proviendrait de la destruction d'un éther du bornéol, soit pendant la vie de la plante, soit pendant la distillation de la plante avec la vapeur d'eau. Après lui, un grand nombre de chimistes étudièrent la composition des essences de diverses plantes et y découvrirent le camphène.

En 1902, M. Eug. Theulié (2) trouva dans l'essence des fleurs d'oranges douces, ou Néroli Por-

(1) Bull. Soc. Chim., t. 11, p. 147 (1894).

(2) Bull. Soc. Chim., t. 27, p. 279 (1902).

tugal, un camphène liquide et ayant comme constante $d_{20}^{25}=0.8617$ ($\alpha_D^{25}=+50^{\circ}4$, Eb.=160—170°/760.

Dans la même année, A. Hesse et O. Zeitschel (3) dosèrent le camphène dans le produit de Theulié et en trouvèrent une proportion de 35 %.

Schindelmeiser (4) signale un camphène mélangé de pinène dans l'essence d'Abiès Sibirica. Goloubef (5) indique que la proportion est de 10 %. Grimal (6) distilla l'herbe fraîche non fleurie de l'Artémisia herba albo d'Algérie et trouva un camphène distillant entre 160/165° de $d=0.8692$ $\alpha_D=-26,55$. Walbaum et Huthey (7) fractionnèrent sous vide l'essence de Néroli et isolèrent un camphène gauche.

Schindelmeiser (8) solidifiant les fractions Eb=160/165° de l'essence de Pin de Sibérie ($\alpha_D=-60^{\circ}55$ trouva un camphène bouillant entre 154/160° fondant à 40°; $\alpha_D=-94^{\circ}4$.

H. Burges et Th. Page (9) montrèrent la présence du camphène dans l'huile de Bergamotte.

Grimaldi-Verona (10) montra la présence du camphène dans l'essence vive de résine qu'il traita par la méthode de Bertram et Walbaum et obtint l'isobornéol.

Rodié (11) distillant l'essence de « Junépérus phaenicea », trouva 10 % de camphène bouillant entre 162/165°.

Power et Salway (12) distillèrent l'huile prove-

(3) Journ. F. Prakt. Ch., t. 66, p. 481-516 (1902).

(4) Journ. Soc. Phys. et Chim. Russe, t. 34, p. 854-959 (1902).

(5) Journ. Soc. Phys. et Chim. Russe, t. 36, p. 1090-1108 (1904).

(6) Bull. Soc. Chim., t. 31, p. 696 (1904).

(7) Journ. F. Prakt. Chem., t. 67, p. 315-325 (1903).

(8) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 35, p. 75-76 (1903).

(9) Chem. Soc., t. 85, p. 1327-1330 (1904).

(10) Chem. Zeit., t. 33, p. 1157 (1904).

(11) Bull. Soc. Chim. t. 35, p. 924 (1906).

(12) Chem. Soc. t. 91, page 2037-2508 (1907).

nant de la muscade de Ceylan et trouvèrent qué 80 % de cette essence était un mélange de camphène et de pinène.

Semmler et Feldstein (13) trouvèrent 0,04 % de camphène dans les racines de *costus*.

Zeinowski et Hinozaki (14) analysèrent l'huile essentielle de *Hamago* (*Vitex Trifolia*) et trouvèrent 55 % de camphène gauche. Les mêmes auteurs analysèrent l'huile essentielle d'*Abracham* provenant de feuilles et branches (*Linderra fraccocox*) et montrèrent qu'elles contenaient du camphène.

Delépine (15) trouva le camphène dans l'essence de Pin d'Alep.

Pigoulewsy et Zabyvaief (16) analysèrent deux échantillons d'essence provenant de la province de Vistska et trouvèrent du camphène, lequel donna, par la méthode de Bertram et Walbaum de l'isobornéol.

M. S. Kao (17) trouva le camphène en distillant l'essence des têtes de fleurs de *Parovskia* ou *trifligolia beuth*.

Ces camphènes naturels étaient de toute façon trop rares pour permettre d'envisager leur emploi dans la synthèse industrielle du camphre.

Dès lors, beaucoup de chimistes ont cherché à obtenir du camphène synthétique.

La synthèse partielle du camphène remonte à environ 60 ans avec les travaux de Berthelot, Riban, Bouchardat.

(13) B. t. 47, p. 2687-2694 (1914).

(14) J. Chem. Ind. Japon, t. 24, p. 191-202 (1921).

(15) Bull. Soc. Chim., t. 35, p. 839 (1924).

(16) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 49, p. 648 (1927).

(17) Quart. J. Indian, Chem. Soc., t. 3, p. 141-147 (1926).

Camphène synthétique

Berthelot (18), en 1858, obtient le camphène synthétique en chauffant le chlorhydrate de pinène en tubes scellés avec le benzoate de soude ou le stéarate de baryte.

Wallach (19) l'a obtenu en chauffant le chlorhydrate de pinène avec l'acétate de soude anhydre en solution acétique.

Brühl (20), presque dans les mêmes conditions que Wallach en présence de soude et alcool.

Marsh et Stockdale, en distillant le chlorhydrate de pinène sur de la soude.

Wagner et Briker se servent de l'acétate d'argent.

En 1867, Lauth et Oppenheim utilisent l'aniline.

Reychler (21) propose une préparation plus simple pour enlever l'acide chlorhydrique au chlorhydrate de pinène, par le phénate de potassium, sans avoir à utiliser les tubes scellés ou autoclaves.

Armstrong et Tilden (22) préparent le camphène en isomérisant le pinène.

Bertram et Walbaum (23) l'obtiennent par déshydratation de l'isobornéol.

Konowalow (24), par déshydratation du bornéol.

Wallach et Griepenkerl (25), en chauffant la bornylamine avec l'anhydride acétique.

Tchugaeff (26) obtient le camphène en faisant réagir le B² O³ sur l'isobornéol.

(18) C. R. Ac. Sciences, t. 47, p. 266 (1854).

(19) Ann. der Chim. L. t., 239, p. 6.

(20) B. t. 25, p. 117 (1896).

(21) Bull. Soc. Chim., t. 15, p. 371.

(22) B. t. 22, p. 1753.

(23) Journ. F. Prakt. Chem., t. 49, p. 8.

(24) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 32, p. 76.

(25) Ann. der Chem. L., t. 269, p. 349.

(26) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 33, p. 526-527 (1901).

Zelinsky et Tselikof (27) chauffèrent le bornéol droit $\alpha_D = 18^\circ$ avec l'acide oxalique aqueux entre $120-130^\circ$ et obtinrent un camphène bouillant entre $155-156^\circ$. $(\sigma)_D = +8^\circ 12$ fondant vers 3 ou 4° . Avec l'acide oxalique anhydre, ils obtiennent un camphène liquide.

Godlewsky (28) prépare le chlorhydrate du cyclène qui fond à $150-152^\circ$ (Ce chlorhydrate serait, d'après l'auteur, un dérivé direct du camphène et non du cyclène). Il chauffe le chlorhydrate obtenu vers 80° avec de la potasse alcoolique et obtient un camphène solide fondant après plusieurs cristallisations entre $50^\circ 5-51^\circ$; bouillant à $159-160^\circ$.

Barbier et Grignard (29) oxydent le $C^{10} H^{17} Mg Cl$ et obtiennent un alcool et une grosse quantité de camphène.

Moycho et Zienkowski (30) traitant le méthylcamphénylrol par $SO^4 H^2$, ont obtenu un camphène inactif.

Neva (31) transforme l'isobornéol en camphène par déshydratation catalytique sur le Cu vers 300° .

Ipatief et Matof (32), par l'action simultanée des $Al^2 O^3$ et Cu O sur le bornéol, obtiennent deux camphènes : un liquide bouillant à $155-162^\circ$, l'autre solide fondant à $60^\circ-62^\circ 5$, bouillant entre $156-159^\circ$.

Pariselle (33) enlève l'acide chlorhydrique au chlorhydrate de pinène par le méta-para-cresol au

(27) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 33, p. 655-663 (1901).

(28) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 34, p. 63 (1902).

(29) Bull. Soc. Chim., t. 34, p. 840.

(30) Ann. der Chem. L. t. 340, p. 17-63 (1905).

(31) Chem. Soc., t. 101, p. 513-515.

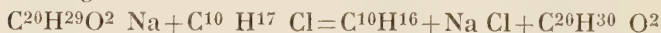
(32) Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, t. 44, p. 468-469.

(33) C. R. 4, 176, p. 1901.

lieu de $C^6 H^5 O Na$ et obtient un camphène avec un rendement de 89 % de la théorie.

Meyer (34) chauffe vers 120-150°, 1.500 parties de phénol et 420 parties de litharge; quand l'eau est enlevée, il ajoute à ce mélange 600 parties de chlorhydrate de pinène et chauffe à reflux vers 140-150° pendant 6 à 8 heures. Après distillation, il recueille entre 150-163°, 579 parties de camphène, soit 90 % de la théorie.

Dupont et Brus (35) ont montré que les résinates métalliques enlèvent l'acide chlorhydrique au chlorhydrate de pinène en donnant le camphène avec un rendement de 85 %, et l'acide résinique est régénéré suivant la réaction :



(34) Bull. Soc. Chim., t. 35, p. 6.

(35) Brevet français, n° 595.036 (mars 1925).

CHAPITRE II

PREPARATION PRATIQUE DU CAMPHENE SES DIVERSES OXYDATIONS PREPARATION DE LA CAMPHENILONE

Pour l'obtention du camphène qui a servi à nos recherches, nous avons utilisé, d'une part, le camphène obtenu par la méthode Reychler (36) et d'autre part du camphène fourni par les Usines des Industries chimiques de Facture.

I. — PREPARATION DU CAMPHENE

a) *Préparation du chlorhydrate de pinène.*

Pour la préparation de ce dernier, nous sommes partis de l'essence de térébenthine de Bordeaux, laquelle distillée avec une colonne Dupont, avait les constantes suivantes :

$$E_b = 153^{\circ}\text{--}156^{\circ} \quad D_{15}^{15} = 0,857 \quad n_D^{15} = 1,470 \quad (\alpha)_D^{15} = -31$$

On sèche le plus possible l'essence pour éliminer l'eau qui entraîne la formation des produits liquides parmi lesquels le chlorhydrate de dipentène et on fait barbotter un courant d'acide chlorhydrique sec.

L'appareil à acide chlorhydrique est un appareil type courant auquel nous avons ajouté deux colonnes séchantes de chlorure de calcium pour retenir l'humidité.

(36) *Bull. Soc. Chim.*, t. 15, p. 371.

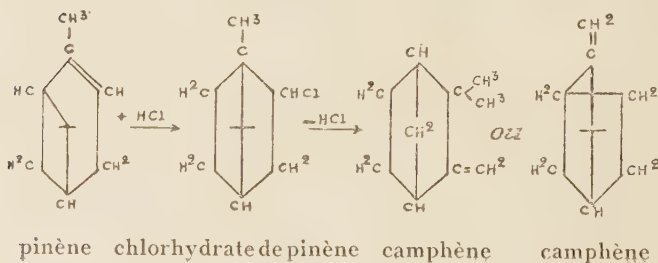
Après 25 minutes de barbotage, l'essence s'échauffe vers 40-45°, température favorable à la réaction. Une heure et demie après l'essence se colore en jaune épais et des cristaux commencent à se déposer dans le fond du ballon et finissent par produire la prise en masse de l'essence. On essore. On passe à la presse hydraulique pour bien extraire les parties huileuses, on cristallise ensuite dans l'alcool, et on obtient un chlorhydrate pur avec un rendement de 80 à 83 % fondant à 125-127°.

b) Passage au Camphène.

Dans un excès de phénol, on incorpore à chaud une quantité de potasse plus que suffisante pour enlever tout le chlore au chlorhydrate de pinène. On chauffe ensuite vers 170° pour éliminer la majeure partie de l'eau, sans trop laisser refroidir. On ajoute à la masse le chlorhydrate à transformer. On chauffe pendant 20 à 30 minutes au réfrigérant à reflux vers 155-165° et on entraîne à la vapeur. On décante la couche supérieure, on sèche sur du sulfate de soude anhydre et on distille.

Le camphène passe entre 153-163° avec un rendement de 75 %, fondant à 41-42°.

Le cycle de réaction est le suivant :



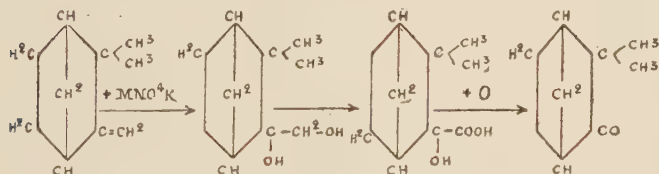
II. — DIVERSES OXYDATIONS DU CAMPHÈNE

a) *Oxydation permanganique du Camphène.*

Wagner (37) a donné la formule développée ci-dessus du camphène qui est généralement acceptée par tous les spécialistes de la série terpénique.

En 1896, le même auteur (38) oxyda le camphène par le permanganate de potassium et découvrit la camphénilone.

Les produits normaux de l'oxydation, d'après Wagner, sont les suivants :



camphène camphène-glycol Ac. Oxycamphénylanique camphénilone

Après Wagner, de nombreux chimistes reprennent l'étude de l'oxydation du camphène.

Maievsky (39) traite à froid 30 grammes de camphène dans 200 grammes d'acide acétique à 6 % de permanganate de potassium et obtient la camphénilone donnant une oxime fusible à $104^\circ 5$.

Moycho et Zienkowski (40) reprennent l'oxydation de Wagner et constatent que la solution de 1 à 4 % de permanganate n'agit que très lentement sur le camphène à froid. Par contre, à 60° , la solution de permanganate à 4 % réagit beaucoup plus rapidement, et l'oxydation est plus complète.

(37) *Ber.*, t. 32, p. 2311.

(38) *Journ. Soc. Phys., Chim. russe*, t. 28, p. 64 (1896).

(39) *Journ. Soc. Phys., Chim. russe*, t. 31, p. 678 (1899).

(40) *Ber.*, t. 37, p. 1033 (1904).

b) *Oxydation nitrique du Camphène.*

Marsh et Gardner (41) oxydèrent le camphène par l'acide nitrique de densité 1,3 et obtinrent l'acide camphoïque seul $C^{10}H^{16}O^6$. Jagelki (42) reprend l'étude de l'oxydation nitrique de Marsh et Gardner et, en entraînant à la vapeur d'eau le produit résultant de cette oxydation, obtient lui-même une série de dérivés importants.

1° Un acide non saturé $C^{10}H^{14}O^2$ insoluble dans l'eau bouillant à $145^\circ/12$ et fondant à 147° ;

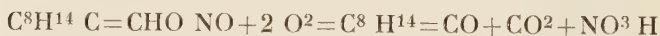
2° Une cétone, la camphénilone, $C^9H^{14}O$ bouillant à $81^\circ/15$, fondant à 36 ;

3° Un dérivé nitré, le nitrite de camphénile $C^{10}H^{15}O NO$, bouillant à $147^\circ/12$, fondant à 66° , et ne donnant pas de sels de potassium.

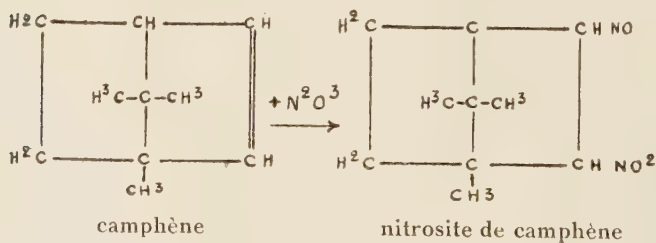
L'auteur saponifie ce nitrite par la potasse alcoolique et obtient la camphénilone suivant la réaction :



Il oxyde encore ce dérivé et obtient la camphénilone d'après la réaction :



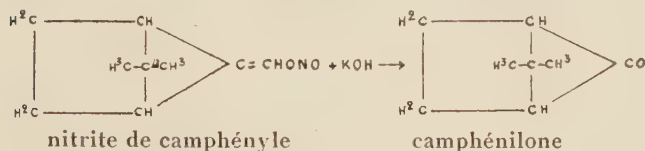
Il explique le cycle de réaction en prenant pour base la formule du camphène de Bredt



(41) *Chem. Soc.*, p. 648. (1891).

(42) *Ber.*, t. 32, p. 1498 (1899).

Le nitrosite de camphène chauffé vers 100° perd (NO H) et donne le nitrite de camphényle.



Nous verrons plus loin que les formules adoptées par Jagelki ne sont pas admissibles et les produits de décomposition indiquent un autre mécanisme.

Blaise et Blanc (43) n'admettent pas les réactions de Jagelki qui exigent une rupture, puis une fermeture de chaîne.

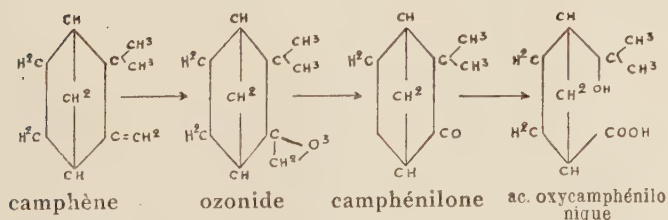
Konowaloff (44) oxyda le camphène par l'acide nitrique de densité 1,075 et obtint comme principaux dérivés : un peu de camphre, un peu de bornéol et de la camphénilone.

c) Oxydation du camphène par l'ozone.

Semmler (45) oxyda le camphène par l'ozone et obtint une ozonide huileuse, laquelle il dédoubla de deux manières.

D'abord il obtint la camphénilone avec un rendement de 30 % puis un oxyacide saturé sirupeux $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^3$ qu'il appela l'acide δ oxycamphénilonique.

Formule du cycle :

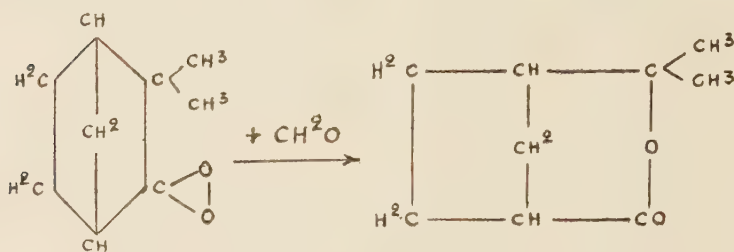


(43) Bull. Soc. Chim., t. 23, p. 190.

(44) Journ. Soc. Phys., Chim. russe, t. 34, pp. 43-44 (1902).

(45) Ber., t. 42, p. 246.

Harriès et Palmen (46) ont repris les essais d'ozonisation de Semmler. Ils ont obtenu les mêmes produits, mais ils admettent la préformation d'un peroxyde de camphénilone comme premier stade de la décomposition de l'ozonide. Ce peroxyde s'isomériserait en diméthylnorcampholide et l'acide δ oxycamphénilonique n'est que le troisième stade de la décomposition de l'ozonide.



peroxyde de la camphénilone Diméthylnorcampholide

d) *Oxydation du Camphène par l'eau oxygénée.*

Henderson et Sutherland (47) oxydèrent le camphène en solution dans l'acide acétique par l'eau oxygénée à 30 %. Ils obtinrent un mélange de produits neutres et acides. Parmi les produits neutres, les plus importants sont : la camphénilone. Parmi les produits acides : l'acide camphanilique $C^9 H^{15} COOH$ fondant à 95° , et finalement l'aldéhyde isocamphénylanique $C^9 H^{15} CHO$ fondant à $67-70^\circ$.

III. — OXYDATION PAR LES OXYDES DE L'AZOTE

Dans toutes les oxydations du camphène que nous avons indiquées jusqu'à maintenant, nous voyons que les rendements en camphénilone sont presque négligeables à côté des autres produits formés. Ce

(47) *Chem. Soc.*, t. 99, pp. 1539-1549 (1911),

n'est que lorsque l'oxydation du camphène par le peroxyde d'azote fut mise au point que les rendements en camphénilone augmentèrent.

Ce furent Blaise et Blanc (48) qui, à la suite des travaux de Jagelki, oxydèrent le camphène par le peroxyde d'azote, fourni par l'action de la décomposition du nitrate de plomb, obtinrent la camphénilone avec un rendement de 35 %.

a) **Méthode de Komppa et Hintikka.**

Komppa et Hintikka (49), douze ans plus tard, utilisèrent la même méthode en préparant le peroxyde d'azote, l'action de l'acide nitrique de densité 1,4 sur l'amidon. Cette méthode que nous avons utilisée au début de nos recherches comportant l'appareil suivant (*fig. 1*) :

Dans un ballon en « Pyrex », on met 200 grammes d'amidon en poudre et 500 grammes d'acide nitrique de densité 1,39. Ce ballon est mis en communication avec deux autres ballons contenant 150 grammes de camphène dissous dans 100 cm³ de ligroïne bouillant à 100°. Le deuxième ballon est surmonté d'un réfrigérant à reflux et refroidit à l'eau glacée pendant toute la durée de l'opération. On commence à chauffer au bain-marie le ballon à amidon jusqu'à commencement de dégagement de gaz.

La nitration de 150 grammes de camphène d'après ce procédé, comporte trois stades :

a) On fait arriver un courant de gaz pendant 6 heures et on laisse reposer le tout pendant 24 heures;

(48) *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 173. (1900).

(49) *Ann. der Chem.*, L. X, t. 385-388, p. 297 (1912).

APPAREIL DE NITRATION DU CAMPHEËNE

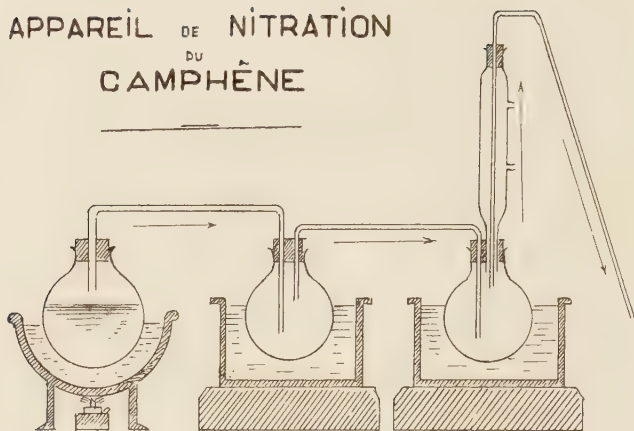


Fig. 1

b) On interchange les ballons et on fait arriver à nouveau un courant de gaz pendant 6 heures. On laisse reposer 12 heures.

c) Troisième passage de gaz pendant 5 heures.

A la fin du troisième passage de gaz, le liquide devient jaune verdâtre et très épais. A ce moment, la nitration est à peu près finie. On traite cette huile par une solution de 600 grammes de potasse dans 1.600 grammes d'eau et 200 grammes d'alcool à l'ébullition pendant 14 heures.

Un grand dégagement d'ammoniaque a lieu.

On entraîne à la vapeur d'eau, on sature la solution entraînée au sel marin et on extrait la camphénilone à l'éther. On sèche la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre et après évaporation du solvant, on distille en prenant les fractions 190-192° à la pression atmosphérique.

Après plusieurs distillations, les auteurs obtiennent la camphénilone avec un rendement de 90 %.

Après de nombreuses préparations de la camphé-

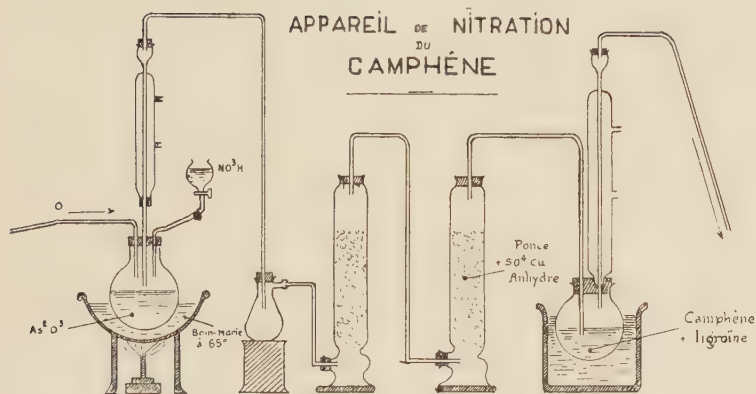


Fig. 2

nilone par cette méthode et dans les mêmes conditions exactement, il nous a été absolument impossible de dépasser un rendement de 55 à 60 %. Quoique les auteurs prétendent qu'à la fin de la nitration il ne reste plus de camphène inaltéré, nous avons pu trouver, après chacune de nos opérations, 30 à 35 % de camphène; nous avons nitré à nouveau ce camphène et porté nos rendements à 70 à 75 %.

Désavantages de cette méthode.

La méthode de Komppa et Hintikka est trop longue et trop coûteuse.

Nous avons cherché à perfectionner l'appareil et la méthode d'obtention de peroxyde :

b) **Méthode à l'anhydride arsénieux.**

Notre appareil comportait :

Un ballon de trois litres contenant les matières premières pour la production du peroxyde, sur-

monté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à à brême (*fig. 2*).

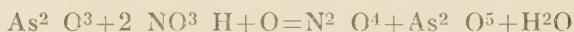
Un flacon de garde, refroidi à l'eau, qui a pour but de condenser l'acide nitrique entraîné par les gaz.

Deux colonnes séchantes à sulfate de cuivre anhydre avec la pierre ponce.

Deux ballons (dont le dernier est surmonté par un réfrigérant à reflux), contenant la solution de camphène dans la ligroïne.

Pour le montage de notre appareil, nous avons pris le soin de bien paraffiner tous les bouchons et vaseliner tous les caoutchoucs.

Le peroxyde d'azote est fourni par l'action de l'acide nitrique de densité 1,4 sur l'anhydre arsénieux en poudre dans le premier ballon, d'après la réaction :



Marche de l'appareil.

On humecte d'acide nitrique l'anhydride arsénieux, on envoie un courant lent d'oxygène qui oxyde l'acide nitreux formé en acide nitrique. On commence à chauffer au bain-marie à 65° le ballon et on laisse tomber goutte à goutte l'acide par l'ampoule à brome.

Les gaz très secs se dégagent continuellement d'une façon très régulière et sans emballement, comme dans la méthode Komppa et Hintikka.

Avec ce montage, nous avons pu obtenir des nitrations presque complètes en 6 heures, avec les quantités de matières premières très réduites.

Pour 150 grammes de camphène il faut 200 grammes de $\text{As}^2 \text{O}^3$ et 150 cm^3 d'acide nitrique de densité 1,4.

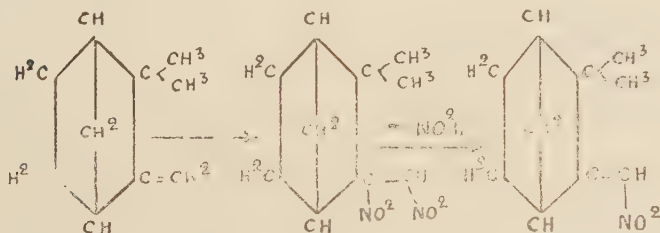
Le reste du traitement des produits nitrés a été fait comme dans la méthode de Komppa et Hintikka, sauf pour la quantité de potasse que nous avons réduite à deux molécules par molécule de camphène, au lieu de 10 1/2 utilisées par les auteurs.

Le rendement en camphénilone est de 65 %.

Mécanisme de la réaction.

Lipp (50) avait démontré que le groupement CH^2 dans le camphène a un hydrogène extrêmement mobile; il démontra la véritable nature du composé nitré connu déjà par les travaux de Jagelki (51) et ceux de Blaise et Blanc (52).

La liaison double semicyclique du camphène se sature avec les éléments du peroxyde d'azote ($\text{N}^2 \text{O}^4$) pour donner un nitrosite instable qui perd vers 100° les éléments NO^2H avec un atome d'hydrogène emprunté au CH^2 primitif et la double liaison est régénérée. Ce dernier dérivé Lipp l'appela camphène Ω nitré.



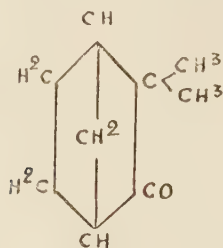
camphène nitrosite de camphène nitrite de camphényl

Ce dernier se scinde par la potasse alcoolique ou l'ammoniaque en camphénilone et en nitro-méthane, lequel, en présence de la potasse, donne la réaction :

(50) *Ann. der Chem. L.*, t. 399, pp. 241-260 (1913).

(51) *Ber.*, t. 32, p. 1494.

(52) *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 164 (1900).



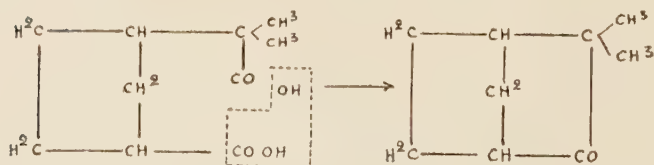
camphénilone

IV. — SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA CAMPHENILONE

La camphénilone, cétone saturée de formule $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$ dérivant du camphène, est un corps cristallisé blanc, à odeur fortement camphrée. La formule développée donnée par Wagner a été confirmée par les travaux de synthèse de Komppa et Hintikka et par ceux de Diels et Alder.

Komppa et Hintikka (53) ont fait le sel d'ammoniaque de l'acide camphène-camphorique, qu'ils ont précipité par l'acétate de plomb à l'état de sel de plomb; en pyrogénant ce dernier, ils ont obtenu la camphénilone.

Diels et Alder (54) ont fait la synthèse de la cam-



acide camphène-camphorique

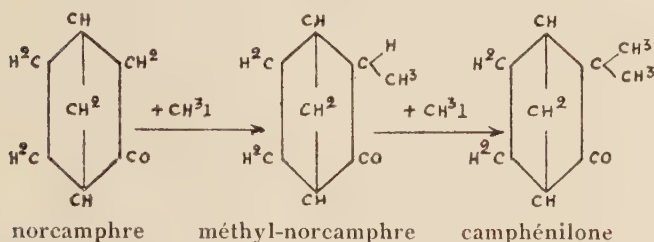
camphénilone

phénilone par double méthylation du norcamphre,

(53) *Ber.*, t. 47, p. 1550 (1914).

(54) *Ann. der Chem.*, t. 486, p. 207.

suivant la méthode de Haller, avec l'amidure de sodium et l'iodure de méthyl.



Moycho et Zienkowsky (55) ont démontré dans leurs travaux qu'à côté du groupement CO dans la camphénilone, il n'existait pas de groupement CH², étant donné qu'ils n'ont pu obtenir un dérivé benzylidénique.

Cette affirmation ne nous a pas suffi pour justifier la formule de la camphénilone, puisque Cornubert (56) démontra en 1927, qu'il y a des cétones possédant un groupement CH² en α du CO et ne donnant pas de dérivés benzylidéniques. Nous avons alors essayé un nouveau réactif oxydant Se O² sur la camphénilone. L'oxyde sélénieux est connu depuis les travaux de Riley (57) comme oxydant le groupement CH², activé par le voisinage des groupements électro-négatifs CO, C=C, etc.

Pour cela, nous avons chauffé 30 grammes de camphénilone et 29 grammes de Se O² dissous dans l'alcool.

Après plusieurs heures de chauffe, nous n'avons pas remarqué d'attaque et en distillant le produit, nous avons retrouvé la camphénilone absolument intacte, ce qui montre bien qu'en α du CO, il n'y a pas de groupement CH².

(55) *Ann. der Chem.*, t. 340, p. 54.

(56) *Bull. Soc. Chim.*, t. 41, pp. 576-577.

(57) *Chem. Soc.*, p. 1875 (1932).

La camphénilone bout à 192° ou à 81°/15. Ces constantes sont les suivantes :

$$d_{20} = 0,980 \quad n_D^{20} = 1,469 \quad \begin{array}{l} \text{RM trouvé} = 39,5. \\ \text{RM calculé} = 39,5. \end{array}$$

La camphénilone donne une semi-carbazone fondant à 224°, obtenu par une courte ébullition de la camphénilone avec le chlorhydrate de semi-carbazide et de l'acétate de soude dans l'acide acétique.

Point de fusion de la Camphénilone.

Le point de fusion de la camphénilone varie entre 35 et 42°, suivant divers auteurs.

Komppa et Hintikka	Jagelki	Blaise et Blanc	Semmler	Harriès et Palmen	Bouvault et Blanc
35°	36°	36°	40°	42°	43°

Purification de la Camphénilone.

Il ressort de ces différents points de fusion que la camphénilone n'est pas un corps absolument pur. Nous avons donc cherché une méthode de purification pratique et rapide de la camphénilone.

1° *Par distillation.* — La camphénilone distillée avec la colonne Dupont de 50 centimètres (58) par deux tours de distillation sous vide, nous sommes parvenus à obtenir une cétone fondant à 37° (celle de départ fondant à 35°).

2° *Régénération de la camphénilone de sa semi-carbazone.* — Avec cette méthode, nous avons ob-

(58) Dupont : *Ann. des Chim.* (31-8-23), p. 207.

tenu une cétone fondant à 37°. Nous voyons donc qu'après quelques distillations soignées avec une bonne colonne, nous obtenons une cétone assez pure sans avoir à passer par ses combinaisons chimiques dont l'obtention est, en général, longue et coûteuse.

Emploi de la camphénilone (*) comme solvant cryoscopique

La détermination cryoscopique, d'un emploi si répandu en chimie organique, nécessite malheureusement le plus souvent une quantité de corps assez élevée et un matériel assez coûteux.

Ces inconvénients peuvent être réduits dans une large mesure en recherchant des solvants à très haute constante cryoscopique.

L'acide acétique, le plus généralement utilisé dans les laboratoires, a une constante cryoscopique de 39. Nous verrons dans ce qui suit que la constante de la camphénilone, que nous avons déterminée, est quinze fois plus élevée que celle de l'acide acétique (600). Par suite, dans les mêmes conditions de concentration, l'abaissement cryoscopique dans la camphénilone est quinze fois plus élevé que dans l'acide acétique. Les avantages pratiques d'un tel solvant sont les suivants :

1° Il doit permettre l'utilisation des concentrations beaucoup moins fortes, donc une économie de la matière à étudier. Nécessitant une sensibilité moins grande du thermomètre (une graduation au dixième de degré, généralement, suffira largement).

Il permettra, d'une part, d'utiliser des thermomètres à faible réservoir, moins coûteux et, d'autre part, d'utiliser des volumes moins considérables de

(*) Dupont, Dulou, Snitter. — Séance de la Soc. Chim. Bordeaux 23 juin 1933.

solution, économisant, de ce fait, à la fois, le solvant et le corps dissout.

2° Il permettra de déterminer, avec plus de précision qu'avec les solvants cryoscopiques ordinaires, les hauts poids moléculaires.

L'application de ce solvant à haute constante cryoscopique présente cependant quelques difficultés que l'on doit signaler ici.

D'après la loi de Van't Hoff la constante cryoscopique est inversement proportionnelle à la chaleur de fusion. La camphénilone doit donc avoir une chaleur de fusion quinze fois plus faible que l'acide acétique. On ne doit donc pas espérer observer au moment de la cristallisation du solvant, une remontée du thermomètre, ni même un palier notable. Par suite, pour déterminer avec quelques précisions, la température de cristallisation du solvant ou de la solution, il faut :

a) Observer cette cristallisation avec une vitesse de refroidissement très faible. Quand on approche de la température de cristallisation, amorcer constamment celle-ci et noter comme température celle à laquelle la cristallisation se généralise et où le trouble apparaît. Ces conditions conduisent à éliminer les solvants, comme le camphre, dont la température de fusion est trop éloignée de la normale, car il devient trop difficile d'obtenir avec régularité un refroidissement très lent.

Les observations qui précèdent nous ont naturellement conduit à chercher des solvants cryoscopiques parmi les corps fondant au voisinage de la température ordinaire et très mous à l'état solide.

Pour ceux-ci, la camphénilone est particulièrement favorable possédant les deux qualités que nous

venons d'indiquer (point de fusion 36°; cristaux très mous à l'état solide).

Nous avons déterminé la constante cryoscopique de la camphénilone avec un appareil type courant muni d'un tube à solution de 15 mm. de diamètre (10 grammes de solvant) et d'un thermomètre à 1/10° de degré. La constance des lectures peut être obtenue à 1/20° de degré.

Détermination de la constante cryoscopique K

Si l'on désigne par Δt la différence entre la température de congélation du solvant pur et la température de congélation du solvant contenant en dissolution p % d'un autre corps, la loi de Raoult s'exprime par la relation

$$K = M \left(\frac{\Delta t}{p} \right)_0$$

M désignant les poids moléculaires du corps dissous.

$\left(\frac{\Delta t}{p} \right)_0$ le coefficient d'abaissement à l'origine.

Cette ordonnée à l'origine peut se calculer par deux mesures :

$$\left(\frac{\Delta t}{p} \right)_0 = \frac{\Delta t_2 \frac{\Delta t_1}{p_1} - \Delta t_1 \frac{\Delta t_2}{p_2}}{\Delta t_2 - \Delta t_1}$$

d'où :

$$K = M \frac{\Delta t_2 \cdot \Delta t_1 \cdot (p_2 - p_1)}{p_2 \cdot p_1 \cdot (\Delta t_2 - \Delta t_1)}$$

Voici les résultats obtenus avec :

1° La naphthaline

M=128

$p_2=3,76 \%$

$p_1=1,88 \%$

$\Delta t_2=19^{\circ}9$

$\Delta t_1=8^{\circ}3$

K=591

2° La benzophénone :

$$\begin{array}{lll} M=182 & p_2=11,0 \% & p_1=5,5 \% \\ & \Delta t_2=18^{\circ}3 & \Delta t_1=36^{\circ}7 \\ & K=607 & \end{array}$$

Nous avons pris la valeur moyenne de 605 comme constante cryoscopique de la camphénilone.

Pour vérifier le degré de précision de cette détermination de la constante K nous avons mesuré les poids moléculaires de quelques corps connus en utilisant soit la formule :

$$M = K \frac{p_2 p_1 (\Delta t_2 - \Delta t_1)}{\Delta t_2 \Delta t_1 (p_2 - p_1)}$$

soit la méthode graphique.

Les résultats sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} M=100 \text{ pour } C_7H_{16} \text{ (Heptane)} & \\ p_2=1,27 \% & p_1=0,63 \% \\ \Delta t_2=5^{\circ}6 & \Delta t_1=3^{\circ}4 \\ \text{pour } K=605 & M=94. \end{array}$$

Acide acétique : M calculé = 60.

$$\begin{array}{ll} p_2=1,44 \% & p_1=0,86 \% \\ \Delta t_2=10^{\circ}6 & \Delta t_1=7^{\circ}1 \\ \text{pour } K=605 & M=56 \end{array}$$

Spectre Raman de la Camphénilone.

λ	n	$I^{(1)}$
4397,6	205	f5
4413,7	287	an7
29,7	371	f3
40,8	425	f2

(1) λ longueur d'onde; n fréquence Raman en nombre d'ondes par cm;
I intensité relative.

46,3	453	f2
53,6	490	f1
62,2	534	f1
73,8	592	f1
85,6	650	TNI8
96,6	705	f2
4519,2	816	f2
31,2	875	f8
39,	913	an10
43,8	936	f7
47,9	957	f8
56,5	999	f4
63,8	1033	f5
78,8	1104	f6
84,6	1132	f6
89,3	1155	B4
92,	1170	
95,5	1183	f5
4605,	1229	f6
20,	1299	f3
50,	1439	B10
56,4	1469	
61,4	1492	f4
4717,	1745	an8

CHAPITRE III

ETUDES DES DERIVES DE LA CAMPHENILONE

I. — PROPRIETES CHIMIQUES DE LA CAMPHENILONE

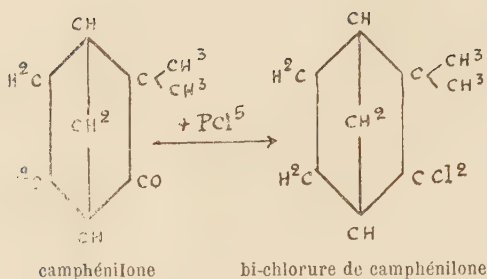
La camphénilone est une cétone unique dérivant du camphène ne donnant pas de combinaisons bisulfoniques et très résistante vis-à-vis des agents oxydants.

Nous avons trouvé pour cette cétone une propriété très remarquable qui lui assurera, peut-être, l'avenir que nous lui avons prédit dans notre introduction : c'est celle de dissoudre la nitro-cellulose à son point de fusion et de former une pâte très homogène.

Nous savons en effet que toutes les recherches qui ont été faites jusqu'à ce jour pour remplacer le camphre dans la fabrication du celluloïd ont échoué.

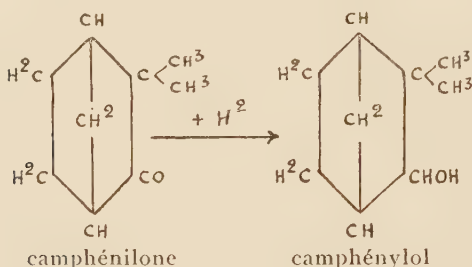
a) **Action de l'amidure de sodium.**

Haller et Claisen ont montré que dans la réaction de l'amidure de sodium sur les cétones cycliques, il y a substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de sodium dans le groupement CH^3 ou CH^2 voisin du CO. Dans le cas où le groupement CO est voisin d'un carbone diméthylé, l'action de l'amidure de sodium provoque la rupture de la chaîne,



c) Hydrogénation de la Camphénilone.

La camphénilone s'hydrogène en camphényl (alcool correspondant) par le sodium et l'alcool.



Pendant l'hydrogénation, il y a formation d'un peu de pinacone $C^8 H^{14} > COH$. $HOC < C^8 H^{14}$, bouillant à $200-202^\circ/11$ mm., fondant à 134° .

Nous avons essayé d'hydrogéner la camphénilone en présence du noir de platine comme catalyseur. Nous n'y sommes pas arrivés. Nous avons voulu voir la pureté de cet alcool en dosant le groupement OH par la méthode Grignard et Blanchon.

Poids du camphényl, 1,231 grammes.

Volume gazeux dégagé, 520 cm^3 .

Volume de CH_4 , dégagé par la réaction :

$$520 \frac{[763 - (442 + 17)]}{760 (1 + 0,00036 \times 20)} = 195 \text{ cm}^3$$

Volume théorique qu'aurait dû dégager la réaction :

$$\frac{1,231 \times 22.400}{140} = 196$$

$$\text{Alcool } \% = \frac{195}{196} = 99,5$$

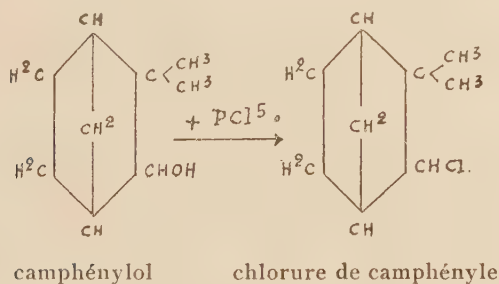
Pour plus de détails de cette méthode de dosage, voir la thèse de Blanchon, Lyon 1930.

II. — CARBURES DERIVES DU CAMPHENYLOL

Camphénilène.

a) Action de PCl^5 sur le Camphénylol.

Le P Cl^5 réagit sur le camphénylol en donnant un monochlorure découvert par Jagelki (62).

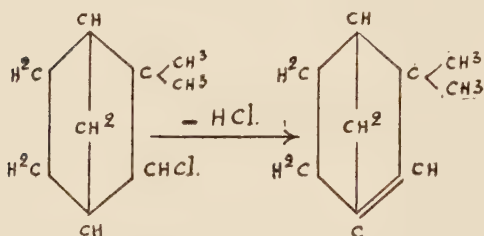


On met dans un ballon une quantité plus que suffisante de PCl^5 pour chlorer 50 grammes de camphénylol. On dissout la quantité d'alcool à transformer dans la ligroïne sèche et par une ampoule à brome, on fait tomber goutte à goutte cette solution sur le PCl^5 . (Le ballon étant refroidi à l'eau glacée).

(62) Ber., t. 32, p. 1499,

Quand on ne remarque plus de réaction dans le ballon, on filtre l'excès de PCl_5 et on détruit le mélange à l'eau glacée. Un grand échauffement avec dégagement d'acide chlorhydrique se produit. On refroidit à l'eau glacée et on agite mécaniquement pendant une heure. On extrait à l'éther, on sèche et on distille. Après l'évaporation du solvant, le chlorure passe à $70\text{--}76^\circ/15\text{ mm}$. On purifie ensuite ce dernier par entraînement à la vapeur d'eau et séchage sur une assiette poreuse dans le vide sulfurique. Rendement, 90 %. Point de fusion, 54° .

b) *Passage du chlorure de Camphénylols au Camphénylène.*



chlorure de camphényle

camphénylène

Plusieurs méthodes ont été recommandées par plusieurs auteurs. Jagelki (63) obtient le camphénylène en enlevant l'acide chlorhydrique du chlorure de camphényle par l'aniline à 175° , avec un rendement de 16 %. Il a été obtenu encore, soit en traitant le chlorure précédent par la potasse alcoolique, soit en déshydratant directement le camphénylols vers 175° avec le bisulfate de potassium ou le P_2O_5 .

Les rendements ne sont guère supérieurs à ceux du traitement par l'aniline parce que l'on chauffe

(63) Ber., t. 32, p. 1503 (1899).

beaucoup trop haut pour un hydrocarbure assez volatil et bouillant entre 136-140° à la pression ordinaire.

Ceci nous a amenés à essayer l'emploi de l'éthylate de sodium.

Pour cela, on dissout 25 grammes de sodium dans 300 cm³ d'alcool éthylique à 95°. A cette solution, on ajoute une molécule de chlorure de camphényle et on chauffe au bain de paraffine vers 120° (température extérieure du bain) pendant trois heures. On laisse refroidir, on filtre le chlorure de sodium formé et on extrait à l'éther l'hydrocarbure.

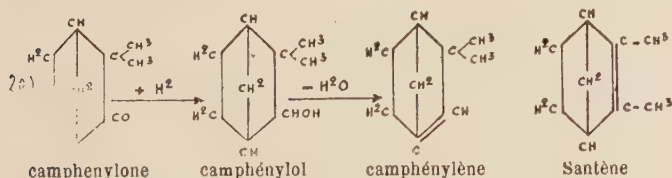
Après évaporation du solvant, on ajoute des petits morceaux de sodium et on distille en prenant les fractions 136°-140° à la température ordinaire.

Avec cette méthode, on obtient un hydrocarbure pur avec un rendement de 38 %.

c) *Le Camphénilène est un corps homogène.*

H. Meerwein (64) signala en 1914 qu'il serait surprenant que le camphényl ol donnât par élimination d'eau uniquement du camphénylène et émit la supposition qu'on pourrait avoir à faire à du santène.

Komppa et Hintikka reprennent l'étude de cet hydrocarbure et justifient l'affirmation de Meerwein, disant que le camphénilène n'est pas un corps homogène, mais qu'il renferme en proportions variables un autre hydrocarbure différent, selon le schéma suivant :



(64) *Ann. der Chem. L.*, t. 405, p. 134 (1914).

D'après les auteurs, le camphénilène serait mélangé avec du santène, et ce dernier est issu du chlorure de camphénylols par une transposition pinacologique.

Le camphénylène des auteurs a été obtenu en chauffant entre 190 et 200°, 36 grammes de camphénylols avec 108 grammes de bisulfate de soude finement pulvérisé. Ils obtiennent 18 grammes de distillat. En fractionnant ce dernier, ils séparent :

1^{re} fraction : Eb. 136°-138° $n_D^{17} = 1,46589$.

2^e petite fraction : Eb. 138°-140° $n_D^{17} = 1,46679$.

3^e fraction principale : Eb. 140°-142° $n_D^{17} = 1,46758$
 $d^{17} = 0,8700$.

Les constantes de la 3^e fraction s'accordent bien avec celles du santène.

Nous avons repris l'étude et l'obtention de cet hydrocarbure par les méthodes indiquées par les auteurs (chlorure de camphényle, déshydratation du camphénylols) et voici les résultats obtenus.

Tout d'abord, le camphénylène obtenu, soit d'une manière, soit d'une autre, distillé sur des petits morceaux de sodium avec une colonne de 50 cm., bout à 138-140° et fond à 26°5 (nous sommes les premiers à avoir obtenu le camphénilène de Komppa et Hintikka cristallisé). Nous n'avons pu trouver, après plusieurs distillations, la fraction 140°-142° qui, d'après les auteurs, serait la plus abondante et constituerait le santène.

Les constantes de notre camphénilène sont :
 $d^{21} = 0,8699$; $n_D^{21} = 1,4676$.

Nous avons fait le spectre Raman du camphénilène et nous avons trouvé une double liaison très nette vers 1572 et une autre très faible et floue vers 1659, qui est la double liaison de l'apobornylène.

Ceci nous permet d'affirmer que le camphénilène

est un corps pur, mais souillé de 2 à 5 % d'apobornylène et non de santène, comme l'ont affirmé jusqu'à aujourd'hui les auteurs.

Spectre Raman du Camphénylène.

Longueur d'onde :

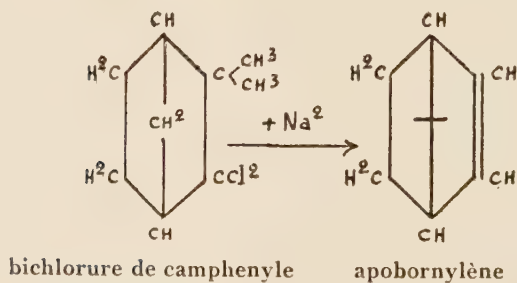
λ	M	I
4391,2	171	f2
4428,9	371	f2
35,2	397	f4
42,8	436	f2
44,5	444	f1
47,9	462	f2
55,6	500	f3
61,9	533	f3
70,6	576	f3
77,3	609	f5 doublet
85,9	652	f1
96,3	703	f6
4501,9	732	f2
16,1	801	f5
20,1	820	f5
30,	869	f7
{ 37,4	{ 905	{ b6
{ 41,	{ 923	{
43,3	933	TN. 12
50,8	970	f8
52,7	979	f2
56,1	995	f2
63,2	1030	f2
69,4	1060	f5
72,5	1074	f4
76,3	1092	f3
83,2	1125	f8

89,5	1155	f4
4600,5	1229	f4
5,6	1231	f4
12,4	1261	f2
15,	1276	f1
20,	1299	f2
23,5	1315	f3
30,1	1347	f2
37,6	1382	f1
{ 48,2	{ 1431	{ b3
{ 58,4	{ 1478	{
61,	1490	f3
78,9	1572	TN 10
97,9	1659	f2

Apobornylène.

a) *Passage du dichlorure de la camphénylone à l'apobornylène.*

Moycho et Zienkowski (65) ont obtenu l'apobornylène en enlevant le chlore au dichlorure de la camphénylone, par le sodium à sec, vers 160°, selon les réactions suivantes :



(65) *Ann. der Chem. L.*, t. 340, p. 57 (1905).

L'apobornylène bout à 136-137°/740 mm. et fond à 35-36°.

D'autre part, il a été obtenu en faisant le xanthogénate de méthyle du camphénylrol et distillant ce dernier à sec.

L'analyse spectrale de ce corps nous a montré qu'il contenait en petite proportion, du camphénylène. Nous avons pu déterminer une double liaison très nette vers 1574, qui était celle de l'apobornylène et une autre raie floue vers 1659, qui est celle du camphénylène, et réciproquement dans les deux spectres.

b) *Spectre Raman de l'Apobornylène.*

λ	n	I
4392,5	177	f1
4409,4	263	f1
15,2	295	f1
24	340	f1
27,6	357	f1
33,3	387	f1
61,5	529	f1
69,5	570	f1
74,8	592	f1
83,7	641	f2
94,8	696	f3
99,0	717	f1
4515,5	798	f2
19,2	816	f1
23,8	839	f1
30	869	AN 8
{ 37	{ 903	{ b3
{ 40	{ 918	{
42,3	929	TN 14

49,9	966	f4
59,5	1012	f2
68,2	1054	f3
{ 75	{ 1083	{ b3
{ 80	{ 1110	{
81,3	1116	f6
90,1	1158	f4
{ 95,5	{ 1183	{ b8
{ 00,2	{ 1215	{
4603,9	1224	f4
11,2	1258	f1
15,6	1279	f2
21,5	1306	f4
31,2	1352	f1
37	1379	f3
51,5	1454	f12
61	1490	f3
79,4	1574	f2
97,9	1659	AN6

CONCLUSIONS GENERALES

1° Nous avons donné une méthode rapide et pratique pour la préparation de la camphénylone;

2° Nous avons déterminé la constante cryoscopique de la camphénylone et montré ses deux avantages pour la détermination des poids moléculaires;

3° Nous avons trouvé la propriété que possède la camphénylone de dissoudre la nitrocellulose.

4° Nous avons contrôlé l'exactitude de la formule développée de la camphénylone;

5° Nous avons obtenu le camphénylène pur, corps cristallisé fondant à 26°5.

DEUXIÈME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DU

Vieillissement des Vernis gras

INTRODUCTION

Du XII^e au XVIII^e siècle, la fabrication des vernis fut un art manuel plutôt qu'une industrie. Au cours du XIX^e siècle et de nos jours encore, la préparation des vernis est restée, dans la plupart des cas, un secret de fabrication, particulier à chaque fabricant. Cette industrie fit quelques progrès en 1803 avec Tinguey et les frères Schoennée; plus tard, H. Violette et Riban la perfectionnèrent, mais elle comporte pourtant aujourd'hui encore des « secrets de fabrication », bien que les matières premières employées par les divers fabricants soient à peu près les mêmes.

D'une manière générale, on appelle vernis une dissolution de résine ou gomme-résine dans un solvant approprié auquel on ajoute en général, pour lui donner de la souplesse, une huile siccatrice et, pour activer le séchage, un siccatif.

Au cours des siècles, les formules employées ont évolué au fur et à mesure que le commerce introduisait sur les marchés nationaux, des gommes et des huiles nouvelles (telle l'huile de bois de Chine), des résines synthétiques, des siccatis, des solvants nouveaux naturels ou synthétiques. Ces dernières années enfin, les vernis à la nitrocellulose révolutionnèrent l'industrie des vernis. Devant la multitude des produits qui lui sont présentés à

l'heure actuelle, le consommateur est souvent embarrassé. Comment en effet reconnaître, sans attendre les résultats d'une expérience de longue durée, parmi les échantillons qui lui sont offerts, les vernis répondant à l'emploi qu'il a en vue et répondant à la garantie de conservation nécessaire. La nécessité est alors apparue de trouver des méthodes d'essai accélérées, permettant de juger rapidement la valeur d'un vernis et la façon dont il se comportera dans la pratique.

Les Services de l'Aéronautique étaient particulièrement intéressés à ces questions, par l'emploi qu'ils font des vernis et peintures, pour la protection des appareils. Utilisant couramment un certain nombre de méthodes leur permettant des essais rapides, ils nous ont demandé d'étudier ces méthodes, pour ce qui concerne les vernis gras. Le travail qui nous était confié avait donc pour but :

1° l'étude des procédés de vieillissement artificiel (lumière, ultra-violet, ozone, chaleur) et la comparaison de leur effet avec celui du vieillissement naturel en ce qui concerne l'élasticité du film;

2° l'étude comparative de la résistance des vernis gras aux intempéries, d'une part, et aux agents produisant une attaque accélérée (eau pure, eau salée, eau distillée, eau oxygénée, etc.) d'autre part;

3° l'étude des relations qui existent entre la nature des constituants (huiles, gommes, diluants) d'un vernis, et le sens de son évolution sous l'action des agents de vieillissement naturel.

Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus, je tiens à remercier les Services de l'Aéronautique qui m'ont agréé comme collaborateur et subventionné mes travaux. Je tiens aussi à exprimer à M. le Doyen Dupont, directeur de l'Institut

du Pin, collaborateur directeur des recherches subventionnées par les Services de l'Aéronautique, toute ma profonde reconnaissance pour les conseils précieux qu'il m'a prodigués.

CHAPITRE I

PREPARATION DES EPROUVETTES D'ESSAI

I. — PREPARATION DES VERNIS

Pour respecter les conditions imposées à ce travail, nous avons porté notre choix sur des formules de vernis aussi voisines que possible des formules industrielles, autant par la proportion de leurs constituants que par leur qualité.

Notre étude s'est attachée particulièrement à la préparation des vernis à base de copal naturel (Copal Benguela) et de copal synthétique (les albertols) et de colophane.

Dans les formules de nos vernis, nous avons fait varier la proportion de gomme, d'huile, de diluant, afin d'étudier au mieux les relations qui existent entre ces constituants des vernis. Toutefois, nous plaçant au point de vue de l'application, nous avons voulu, à peu de chose près, conserver à nos différents vernis, la même viscosité.

1° PRÉPARATION DES VERNIS GRAS A BASE DE RÉSINES NATURELLES

A. Conditions imposées aux vernis gras essayés.

1° Ils doivent être clairs et transparents;

2° Ils doivent présenter une consistance déterminée pour pouvoir être étalés facilement au pinceau (la proportion de diluant ne doit pas être trop forte);

3° Ils doivent, après dessiccation, rester brillants et être souples et élastiques;

4° Ils doivent bien adhérer à la surface du support;

5° Ils doivent sécher aussi rapidement que possible, sans que leur solidité en soit diminuée.

Nous nous sommes attachés à respecter ces conditions imposées en tenant compte des observations formulées par Coffignier sur les défauts des vernis et les causes auxquelles ces défauts sont attribuables.

Propriétés des constituants employés.

a) La gomme, le copal Benguela, est de belle qualité courante (qualité A) employée dans l'industrie.

b) L'huile de lin a pour caractéristiques :

$$n_D^{10} = 1,4840 \qquad d^{15} = 0,933$$

c) L'essence de térébenthine employée est de l'essence de térébenthine de Bordeaux, dont 90 % distillent entre 155 et 170° et dont l'acidité est inférieure à 1 gr. 5 par kilogr.

d) Le white spirit employé distillait entre 100 et 190° et avait pour densité $d^{18} = 0,781$.

Il faut qu'un vernis sèche en surface et en profondeur et que le siccatif soit susceptible par suite de provoquer dans ce sens le séchage du film.

B. Purification et cuisson de la gomme.

Afin de préparer un bon vernis nous avons tout d'abord purifié les gommes par lavage avec une solution de 5 % de carbonate alcalin, puis lavage à l'eau et séchage à l'air libre, ou à l'étuve à 105°. On concasse la résine, en évitant de la réduire en poussière, et on la soumet à une cuisson préalable pour la rendre soluble dans l'huile et l'essence de térébenthine. Sa cuisson s'effectue habituellement dans un matras en aluminium, ou en cuivre, en portant la résine vers 250-270°. Quand la résine est complètement fondue, on élève progressivement la température vers 330-360°. A ce moment, un dégagement de vapeurs âcres commencé. Quand ces fumées cessent, la gomme est cuite. Après un refroidissement suffisant, vers 250°, on incorpore à cette gomme fondue la quantité d'huile nécessaire et on chauffe à feu doux, jusqu'à ce qu'une goutte de mélange, déposée sur une plaque de verre, se laisse étirer en fils longs et souples. Si la goutte de vernis est cassante, c'est que l'huile est insuffisante. Finalement, on enlève le matras du feu et on ajoute, vers 120°, la quantité de solvant dans lequel on a dissous le siccatif. C'est en opérant de cette manière que nous avons fait toute une gamme de vernis dont voici les types :

C. Formules employées.

	TYPE I	TYPE II	TYPE III	TYPE IV
	grammes	grammes	grammes	grammes
Benguela.....	100	100	100	100
Huile de lin crue.....	100	—	—	300
Huile de lin cuite.....	—	100	100	—
Diluant.....	100	150	150	250
Siccatif (en Co)	0 20/0	0,20/0	0,20/0	0,20/0

Chaque échantillon du type I, II, III, IV mentionné dans le tableau ci-dessus et différant par la nature de son diluant, nous a servi de base à la préparation de 4 vernis que nous distinguerons par les indices a, b, c, d.

a = diluant white spirit.

b = — essence de térébenthine pure.

c = — — — — — + 5 %
essence grasse.

d = diluant essence de térébenthine pure + 10 %
essence grasse.

L'essence grasse joue à la fois le rôle de siccatif et de plastifiant.

2° PRÉPARATION DES VERNIS GRAS A BASE DE COPALS SYNTHÉTIQUES

A. Les albertols.

L'industrie des résines a fait appel depuis quelques années aux résines synthétiques, en particulier aux résines formophénoliques dont le type est la bakélite. Les bakélites, comme les copals bruts, sont insolubles dans les huiles et ne peuvent donc être utilisées dans les vernis gras. La firme Kurt Albert a, en Allemagne, lancé des résines nouvelles « les albertols », constitués par des combinaisons de divers types de bakélites (corps possédant des fonctions alcooliques) avec les acides résiniques. Suivant le degré de condensation et la composition de la bakélite d'une part, et la nature et la proportion des résines d'autre part, on obtient une très large gamme de produits utilisables, les uns, dans les vernis à l'alcool, les autres, grâce à leur solubilité dans l'huile dans les vernis gras. Ces derniers

ont sur les copals naturels, l'avantage d'être utilisables sans pyrogénéation préalable. Leur emploi s'est largement étendu dans l'industrie des vernis; il était intéressant d'étudier ici les qualités des produits obtenus.

B. Formules appliquées.

Type I.

Albertol III L	100
Standolie de lin	262,5
Standolie de bois . . .	87,5
Siccatif (en Co)	0,35
Diluant	150 à 275

Type II.

Albertol 209 L	100
Huile de lin crue . . .	100
Standolie de lin . . .	225
Standolie de bois . .	125
Siccatif (en Co)	0,45
Diluant	200 à 300

Type III.

Albertol III L	100
Standolie de lin . . .	75
Standolie de bois . .	450
Siccatif (en Co)	0,5
Diluant	150 à 200

Type IV.

Albertol 209 L	100
Huile de lin crue . . .	100
Standolie de lin . . .	200
Siccatif (en Co)	0,4
Diluant	150 à 300

Type V.

Albertol III L	100
Huile de bois épaissie	300
Siccatif (en Co)	0,3
Diluant	100 à 300

3° PRÉPARATION DES VERNIS A LA COLOPHANE

A. La colophane.

La colophane, résidu fixe de la distillation de la térébenthine, est une masse vitreuse cassante, dont la couleur varie du jaune clair au brun plus ou moins foncé, soluble dans les solvants organiques, fondant à 135°. C'est un acide. Sa nature la fait employer dans la préparation des vernis, mais avec l'huile de lin crue la qualité des produits obtenus est nettement inférieure. On améliore énormément la qualité des vernis en employant, au lieu de l'huile de lin crue, de l'huile polymérisée (standolie de lin ou mieux de bois de Chine).

On appelle huile de bois de Chine, une huile provenant de fruits d'une plante dénommée « *aleurites cordata* » cultivée dans les parties méridionales de la Chine ou du Japon.

L'huile employée avait comme caractéristiques :

$D^{15} = 0,940$ (pour l'huile crue) $D = 0,9383$ et $n_D = 1,503$ pour l'huile cuite.

B. Préparation de la standolie.

Plusieurs méthodes ont été recommandées par divers auteurs. Nous avons utilisé une méthode rapide consistant à faire un essai sur une petite quantité d'huile pour déterminer la température à

laquelle se produit la réaction exothermique qui correspond à la polymérisation de l'huile et qui se traduit elle-même par la prise en gelée de la masse d'huile. Ce point se trouve aux environs de 280° et varie d'une huile à l'autre. Cette température ayant été déterminée, on chauffe doucement l'huile dans une atmosphère de gaz carbonique en agitant constamment et veillant à éviter la prise en gelée de l'huile. Dès qu'on atteint la température de polymérisation, on la maintient jusqu'à ce qu'une goutte d'huile, prélevée au bout d'une baguette métallique, file à l'extrémité de la baguette sans couler. A ce moment précis, on transvase immédiatement l'huile dans un vase froid et on introduit, le plus rapidement possible, la quantité de colophane nécessaire et on agite. La polymérisation de l'huile s'achève pendant le refroidissement. A la température convenable, on introduit le diluant dans lequel on a dissous le siccatif.

C. Formules appliquées

	Type I	Type II
Colophane	100	45
Standolie de lin	100	—
Standolie de bois ..	—	30
Siccatif (en Co)	3 %	0,2 %
Diluant	500	40

II. — CONDITION D'OBSERVATION DES VERNIS

1° CONDITIONS IMPOSÉES

Nous avons respecté au cours de nos recherches

les conditions imposées par les Services de l'Aéronautique :

1° Il faut qu'un vernis soit neutre et non susceptible d'altérer le support à protéger. On vérifie la neutralité du vernis en agitant pendant 10 minutes 20 cm³ de produit avec 50 cm³ d'eau distillée. On décante et on vérifie que l'eau décantée est parfaitement neutre au tournesol.

2° Il faut qu'un vernis soit très peu perméable à l'eau. Les essais de perméabilité se font de la manière suivante :

Dans un morceau de cœur de hêtre à l'état dit « sec à l'air » ne présentant ni fente, ni défaut, ni coloration rouge anormale, on tourne une sphère de 4 centimètres de diamètre. On ponce et on dégraisse la surface au papier de verre très fin. On plante un clou léger pour aider la manipulation de la bille. On plonge la bille, y compris la base du clou dans le produit à essayer, à la température ambiante. On retourne la bille, la pointe du clou en bas; la bille ainsi enduite, séchée, est pesée. Soit P_1 son poids. Elle est immergée dans l'eau à la température ambiante pendant 48 heures, soit P_2 son poids après l'immersion. Le pourcentage d'eau absorbée se calcule par l'équation suivante :

$$\frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100$$

2° PRÉPARATION DES SUPPORTS

Nous avons fait nos essais sur des supports en bois (chêne, hêtre) et en métal (aluminium, duralumin, zinc et acier).

A. Eprouvettes en bois.

Les panneaux en bois furent choisis de la façon suivante; nous inspirant des travaux de F. Browne (1), nous avons pris dans un même madrier exempt de nœuds, 4 planches, chacune d'elles fournissant le bois pour 10 panneaux (150 mm × 150 mm). Ceux-ci furent numérotés et distribués de telle sorte que les tranches successives des 4 planches constituèrent des supports aussi identiques que possible pour les 4 formules du même type de vernis essayé comparativement.

B. Eprouvettes en métal.

Les éprouvettes sont découpées sur une largeur de 30 mm. et une longueur de 150 mm. dans des feuilles de métal dont l'épaisseur ne doit pas dépasser $3/10^e$ de millimètre. Les éprouvettes en acier sont décapées par sablage ou à la toile émeri et dégraissées à l'essence de pétrole. Les éprouvettes en alliage léger sont décapées avec de la poudre d'alumine (alumine calcinée du commerce) imbibée de méthylène (alcool méthylique commercial). Après décapage, les éprouvettes sont rincées avec le mélange suivant :

Alcool méthylique à 90°.	450 parties.
Toluène	450 —
Acétate d'amyle	100 —

L'application du vernis doit se faire aussitôt après le nettoyage. On détermine de la manière suivante

(1) F. Browne : *Industrial and Engeneering Chemistry*. Traduction de l'article dans *Bul. Inst. Pin*, n^{os} 23 à 26, 2^e série. 1932.

le poids au mètre carré de vernis déposé sur les éprouvettes. Soit P_1 le poids de l'éprouvette non vernie et P_2 le poids de l'éprouvette vernie. Le poids de vernis déposé sur les 45 cm² de l'éprouvette étant $P_2 - P_1$, le poids de la pellicule par mètre carré est sensiblement $222 \times (P_2 - P_1)$. Il doit être inférieur ou égal à 200 grs.

CHAPITRE II

ETUDE DU VIEILLISSEMENT ET DE L'ATTAQUE DES VERNIS

I. — METHODE D'OBSERVATIONS

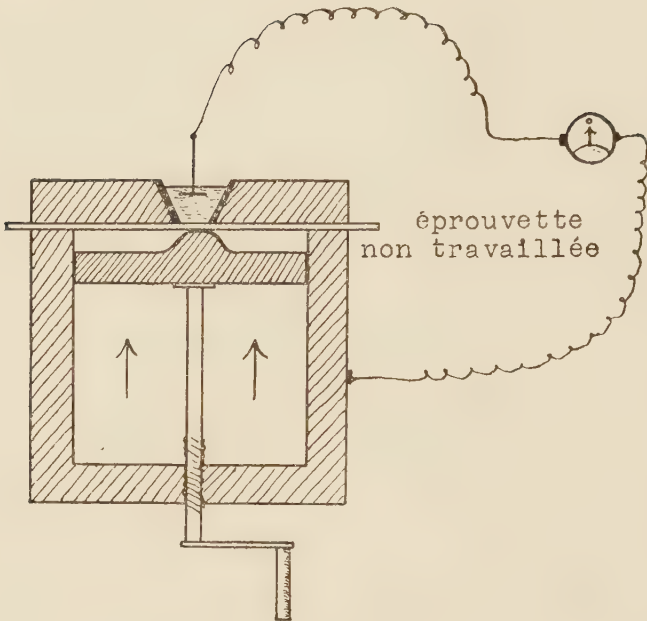
A) VARIATION DE L'ÉLASTICITÉ PAR VIEILLISSEMENT DU FIL.

Par vieillissement, l'élasticité des vernis décroît assez rapidement. Pour suivre cette variation importante en particulier pour la tenue des vernis sur supports métalliques, nous avons utilisé diverses méthodes et divers appareils.

1° Appareil Dixmier. (1)

L'appareil Dixmier est basé sur le principe suivant. L'éprouvette métallique recouverte du vernis à essayer est déposée horizontalement en contact avec l'extrémité du piston d'une presse à huile. Elle est serrée hermétiquement dans cette position par un couvercle percé à son centre d'un orifice formant cuvette dans laquelle on verse une solution saline conductrice du courant électrique.

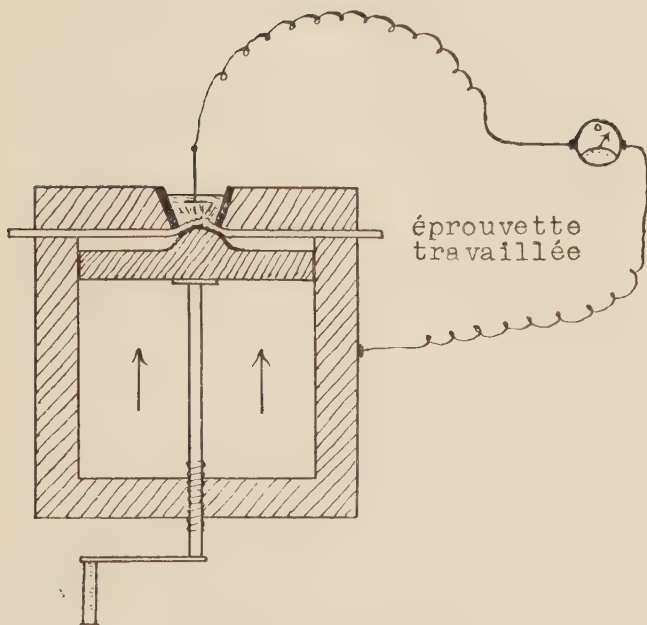
(1) Dispositif de laboratoire destiné aux essais de vernis et peintures pour métaux. R. Dutron et G. Dixmier, *Annales de chimie analytique*, 15 avril 1930.
La Protection des matériaux en aéronautique au moyen de peintures, vernis, enduits, G. Dixmier, *Revue de Métallurgie*, 1931, p. 690.



Schema de l'appareil Dixmier

Un fil conducteur relie cette solution saline au milli-ampéremètre, relié d'autre part à un accumulateur de 4 volts dont le courant est lancé dans la masse de la pompe. Le courant ne peut passer que si la pellicule de vernis, par suite d'une rupture met le métal conducteur à nu. L'observateur suit des yeux le milli-ampéremètre et soulève le piston de la pompe qui comprime l'éprouvette d'essai à travers l'orifice du couvercle de l'appareil.

Au moment où la pellicule de vernis cède à la traction que l'on fait subir à l'éprouvette, le courant passe, l'observateur note le nombre de coups de piston qui ont été nécessaires pour provoquer la rupture. L'appareil Dixmier ne donne que des résultats relatifs qui ne sont comparables entre eux



Schema de l'appareil Dixmier

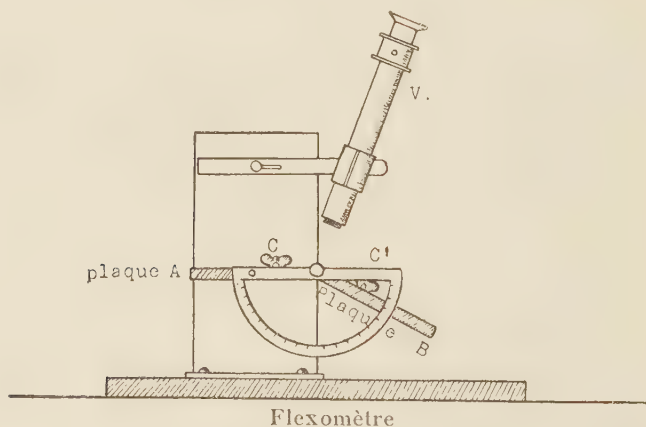
que pour un même appareil et dans des conditions déterminées. Il soumet, d'autre part, le métal à un travail supérieur à celui du vernis, en sorte que le métal craque trop souvent avant le vernis.

2° Appareil à traction.

Nous avons cherché à étudier l'allongement de la couche de vernis déposé sur des éprouvettes essayées à l'appareil de traction ordinaire; mais ce dispositif est compliqué car il nécessite la préparation d'éprouvettes très parfaites. L'allongement mesuré est en outre l'allongement moyen de l'éprouvette, alors que le plus souvent le vernis craque sur une striction commençante du métal.

3° Nouvelle méthode : le flexomètre.

Nous avons donc été ramenés à la détermination de l'angle de pliage qui a l'avantage d'être simple, de donner des résultats comparables entre eux et de faire travailler le film plus que le métal support et, par suite, de donner un champ beaucoup plus large que les autres méthodes pour observer le vieillissement. La méthode classique au prisme est imprécise, parce que, d'une part, on aperçoit mal le début de crique du film, et que, d'autre part, l'angle mesuré après le pliage n'est pas l'angle sous lequel la crique du film s'est produite, parce que, par suite de l'élasticité du métal, cet angle s'ouvre quand l'effort du pliage cesse. Nous avons donc cherché à perfectionner cet appareil. Notre appareil de pliage comporte deux plaques A et B formant prisme mobile. La plaque A est fixe, son extrémité, qui forme l'arête du prisme, est adoucie en un cy-



lindre de 1 mm. de rayon. La deuxième plaque B peut tourner autour d'un axe de ce cylindre et la rotation être mesurée par un simple rapporteur

fixé à l'appareil. Les deux plaques étant disposées dans le même plan, l'éprouvette vernie est appliquée sur ces deux plaques par deux contreplaques C et C', serrées à l'aide d'écrous à oreilles. Un viseur V, monté sur l'appareil, est mis au point sur le vernis et permet de suivre son évolution pendant sa flexion. Celle-ci est produite en inclinant lentement la plaque mobile. *On observe ainsi, avec une netteté parfaite, l'instant précis où le vernis casse* et l'angle est donné aisément en degrés par une simple lecture sur le rapporteur.

B) OBSERVATION DE L'ATTAQUE PAR CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE.

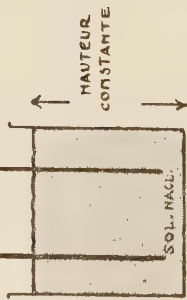
En général, cette observation se fera directement. On notera l'instant où l'on aperçoit une opacification du film ou des piqûres à sa surface ou à la surface du métal. L'expérience nous ayant montré que l'attaque se produisait le plus souvent par les bords, où la couche de vernis est forcément irrégulière, nous avons éliminé cet inconvénient de perturbation en isolant ces bords par un enduit supplémentaire de parafine ou de bitume.

Nous avons essayé à suivre et de préciser l'attaque des vernis en mesurant la conductibilité des éprouvettes vernies disposées dans un milieu d'eau salée (à 33 grs par litre) et d'eau acidulée (à 1 0/00 d'acide sulfurique). Dans ce but, nous avons disposé chaque éprouvette dans un bocal contenant la solution et en face d'elle, à 3 centimètres environ, une électrode en plomb. Un dispositif convenable permet de mettre à volonté l'éprouvette en communication avec le pôle négatif d'un accumulateur, le pôle positif étant en communication avec l'électrode

CADRE EN VERRE

EPROUVETTE
EN PLOMB

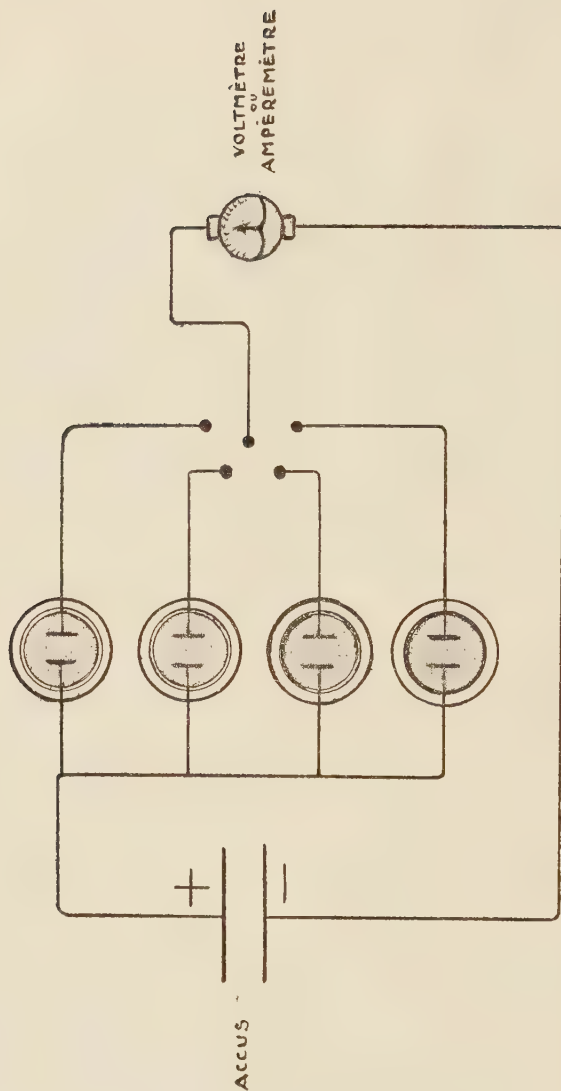
EPROUVETTE
VERNIS



HAUTEUR
CONSTANTE

LARGEUR
CONSTANTE

Détail d'un bocal



de plomb. Un ampèremètre sensible permet de mesurer le courant. (Fig. 4.)

Cette méthode ne nous a pas donné les résultats attendus. On a, en effet, de la difficulté à obtenir des résultats comparables et, lorsque le film est attaqué, l'éprouvette reste isolée par les produits d'oxydation en sorte que le courant électrique ne s'accroît pas d'une façon très nette.

II. - VIEILLISSEMENT ET ATTAQUE DES VERNIS SOUS L'ACTION DES INTEMPÉRIES

Nous avons installé sur une terrasse une série de fils auxquels nous avons suspendu les éprouvettes. Nous avons disposé celles-ci de manière à ce qu'une des faces des éprouvettes soit exposée au nord et l'autre au sud. Avant l'exposition des éprouvettes, nous en avons paraffiné les bords sur une largeur de 1 mm. 5, et, pour éviter qu'elles ne soient en contact avec le fil de suspension, nous les avons accrochées à celui-ci, à l'aide de corde paraffinée.

1° Vernis aux résines synthétiques (les albertols)

a) Vieillissement de l'élasticité mesurée.

Le vieillissement de ces vernis s'effectue progressivement en entraînant une diminution de l'élasticité mesurée par l'angle de pliage. Cette diminution est plus rapide et plus forte sur l'aluminium et le duralumin que sur le fer et le zinc (voir courbe, fig. 1).

Nous observons une faible variation de la vitesse du vieillissement avec la qualité du vernis. Le vieil-

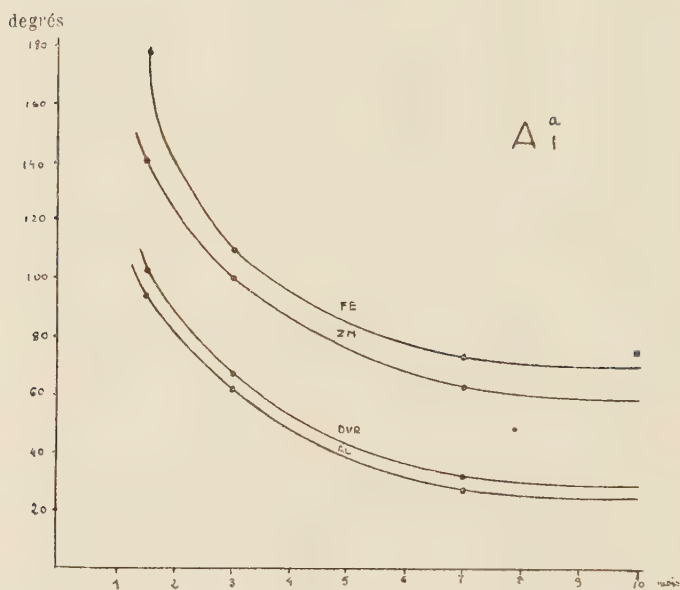


FIG. 1

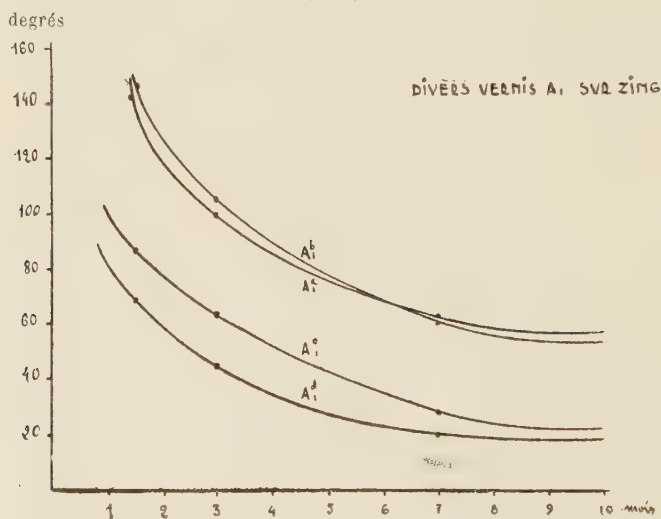


FIG 2

lissement est cependant moindre pour le vernis Av (voir tableau V). Si nous étudions l'effet du solvant nous constatons que le vieillissement est sensiblement le même pour les vernis au white spirit d'une part et à l'essence de térébenthine d'autre part, alors qu'il est très accéléré par l'addition d'essence grasse (voir courbe, fig. 2).

b) *Attaque :*

Nous avons remarqué que les éprouvettes de fer sont attaquées nettement avant les autres qui, après dix mois, présentent seulement un jaunissement pour le zinc et un ternissement pour le duralumin. Si nous comparons entre eux les vernis au white spirit sur les éprouvettes de fer, nous constatons que le vernis Av résiste beaucoup mieux que les autres, puisqu'il ne présente pas d'attaque nette au bout de dix mois. Les vernis AII et AI (voir tableaux II et I) résistent assez bien, tandis que les vernis AIII et AIV (voir tableaux III et IV) résistent mal et sont complètement détruits au bout de cinq mois. Si nous comparons enfin les solvants entre eux, nous observons sur les vernis AIII et AIV que l'addition d'essence grasse à l'essence de térébenthine préserve fortement les vernis de l'attaque par les intempéries, puisque le vernis A_{III}^c résiste 75 jours et le vernis A_{IV}^c plus de cinq mois, au début d'attaque.

2° **Vernis aux gommes naturelles**

Vernis au Benguela.

a) *Vieillissement :*

Le vieillissement de ces vernis est également progressif et peut être comparé à celui des albertols.

Nous avons remarqué que sur le fer le vieillissement est beaucoup moins rapide que sur les autres métaux (voir courbes 3 et 5). Le vieillissement sur le zinc est analogue à celui de l'aluminium et du duralumin.

Si nous nous plaçons au point de vue de l'influence du solvant sur le vieillissement des vernis, on n'observe plus de différence très marquée (fig. 4). L'emploi de l'essence de térébenthine améliore nettement la résistance au vieillissement, mais l'addition d'essence grasse fait perdre cet avantage et donne même un vernis à vieillissement plus rapide que le vernis au white spirit.

Le support a une grosse influence sur le vieillissement. Le vernis vieillit beaucoup moins vite sur

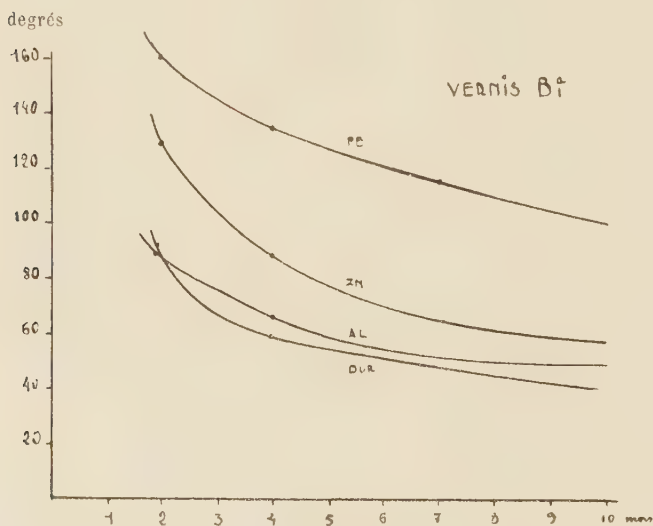


FIG. 3

le fer que sur l'aluminium (alors que, nous le verrons, l'attaque se trouve au contraire très accélérée).

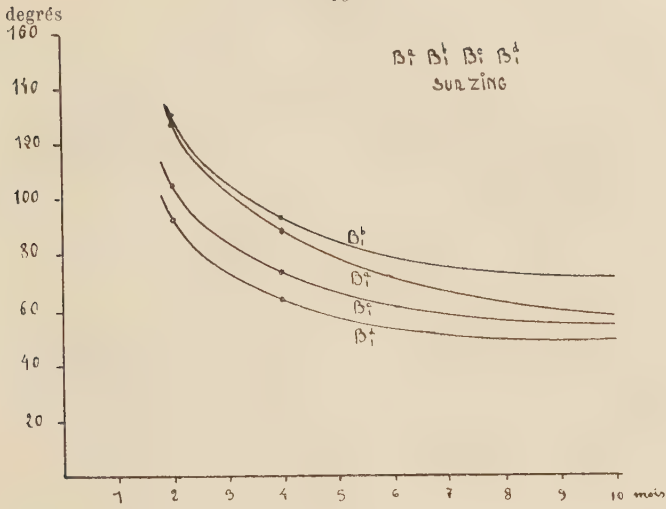


FIG. 4

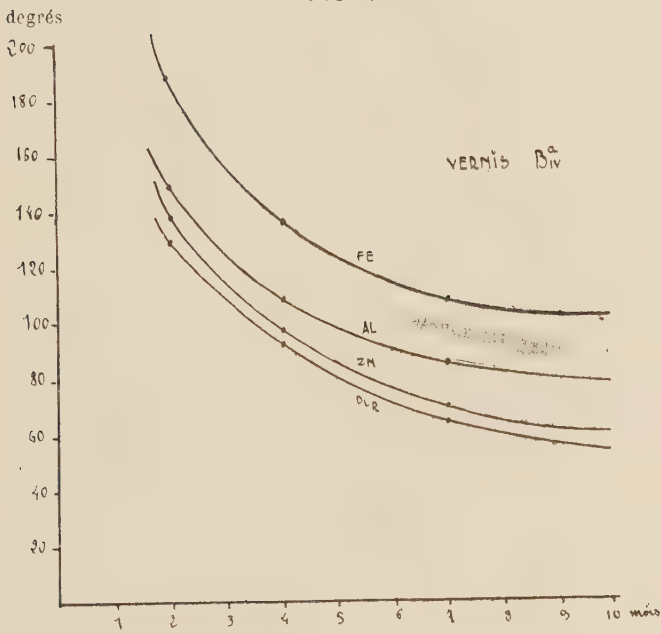


FIG. 5

b) *Attaque* :

Nous avons observé qu'avec tous les vernis l'attaque au bout de dix mois n'est pas sensible sur l'aluminium et n'est visible que par l'opacité sur le duralumin, et par jaunissement sur le zinc.

3° **Vernis à la colophane.**

a) *Vieillissement* :

Le vieillissement de ce vernis est nettement plus rapide que les autres. La vitesse de vieillissement est à peu près égale pour tous les supports. L'addition d'essence grasse accélère le vieillissement.

b) *Attaque* :

Nous avons constaté que l'attaque est presque complète avec le vernis C_I sur fer, au bout de 65 jours, et sur zinc, au bout de 75 jours. Sur l'aluminium et le duralumin, l'attaque est bien visible après trois mois. Avec le vernis C_{II}, l'attaque sur fer et sur zinc est semblable à celle constatée avec le vernis C_I. Sur l'aluminium et le duralumin l'attaque est à peine visible après quatre mois.

CONCLUSIONS.

Si nous comparons entre eux les divers vernis contenant comme diluant le white spirit, nous constatons que sur les éprouvettes en fer les vernis aux albertols résistent sensiblement mieux que les vernis au benguela et à la colophane. Leur classement par ordre de résistance décroissante est la suivante :

Vernis aux Albertols :

Av : très bon; non attaqué en 10 mois.

A_I, A_{III} : assez bons; incomplètement attaqués en 10 mois.

Arv : médiocre.

AII : mauvais.

Ces résultats mettent en relief l'influence de la standolie de bois sur la durée des vernis aux albertols.

En ce qui concerne les vernis au benguela, leur classement est le suivant :

Vernis au Benguela :

BIV : assez bons; attaque incomplète en 10 mois.

BIII :

BII :

BI : mauvais; attaque complète en 125 jours.

Vernis à la colophane :

CII : médiocre; attaque incomplète en 5 mois.

CI : mauvais; attaque complète en 75 jours.

Nous voyons donc que la standolie de lin ou de bois améliore ici nettement la qualité du vernis, tant en ce qui concerne le vieillissement que la résistance à l'attaque. Ici encore nous remarquons que la nature du solvant a une grosse influence sur la durée des vernis. L'addition d'essence grasse améliore considérablement la résistance du film aux intempéries, aussi bien pour les vernis aux albertols que pour les vernis au benguela et à la colophane. Donc, d'une part, l'essence grasse améliore en général la durée du vernis, d'autre part, en revanche, elle accélère la chute de son élasticité.

III. — VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ET ESSAIS PAR ATTAQUE ACCELEREE DES VERNIS

A) *Essais de vieillissement artificiel.*

Nous avons essayé d'obtenir le vieillissement accéléré du vernis par diverses méthodes.

1° Action de l'ultra-violet (en évitant l'action concomitante de l'ozone);

2° Action de l'ozone;

3° Action de la chaleur.

Les résultats particuliers à chaque vernis sont donnés dans les tableaux A I à A v et B I à B iv.

Nous allons préciser ici les méthodes et les observations générales.

1° Action de l'ultra-violet.

Méthode employée.

Les rayons ultra-violets sont fournis par une lampe en quartz de 1.000 bougies disposée dans une cage. Les éprouvettes sont placées à 45 centimètres de la lampe. La température à cette distance est de 41° C. Entre la lampe et les éprouvettes, un tirage est établi créant ainsi un courant d'air emportant l'ozone au fur et à mesure de sa formation.

Résultats.

L'ultra-violet ne produit qu'un léger brunissement sans réduction de l'élasticité du film avec les vernis A I, A II, A v. Il donne au contraire un vieillissement accéléré avec les vernis A III, B iv et B i contenant de l'essence grasse. Les vernis à la colophane présentent quelques boursofflures après 25 jours et conservent leur résistance. Les angles de rupture pour les vernis contenant de l'essence grasse deviennent en effet les suivants :

	Zinc	Fe	Alumin.	Dura.	Du dé d'exposition
A III	5°5	14°5	4°5	11°	18 jours
A IV.	75°	118°	65°	68°	65 jours
B I...	40°	45°	38°	35°	3 mois

Le vieillissement à l'ultra-violet ne paraît pas accéléré par la présence d'essence grasse dans les vernis AIII, mais il est légèrement plus rapidement sur l'aluminium et le duralumin avec les vernis AIV et BI.

2° Action de l'ozone.

Méthode employée.

Nous avons montré que l'ultra-violet seul n'avait pas une action très notable sur le film. Pour voir si l'attaque signalée par les divers auteurs n'était pas due plutôt à l'ozone qu'à l'ultra-violet, nous avons mis à l'étude l'action de l'ozone sur le film de vernis. Dans ce but, nous avons exposé des éprouvettes à l'action d'un courant lent d'air ozonisé d'assez faible teneur en ozone. L'air ozonisé est fourni par un gazomètre rempli d'oxygène, lequel passe dans un barboteur d'acide sulfurique, puis dans un compte bulles et finalement dans une colonne de ponce destinée à retenir l'acide sulfurique qui pourrait être entraîné. L'air séché passe dans deux doubles tubes ozoniseurs; ceux-ci sont montés en dérivation sur le secondaire d'une bobine; ils sont en parallèle par rapport au courant gazeux. L'air ozonisé passe dans une cloche dans laquelle se trouvent les éprouvettes vernies.

Résultats.

L'ozone rend le vernis poisseux. Souvent, des boursofflures se produisent sur le film. Celui-ci est généralement élastique ou même poisseux après l'action de l'ozone, mais il devient parfois très cassant au bout de quelques jours (voir par exemple pour les vernis AIII et CII).

5° Action de la chaleur.

Méthode employée.

Les éprouvettes ont été exposées au laboratoire dans une étuve chauffée à 70°. L'élasticité des vernis AI, AII, AIV, AV, BIII, BIV ne paraît pas sensiblement touchée. Au contraire, l'élasticité des vernis AIII, BI, BII, et CII s'abaisse rapidement et fortement. Les angles de rupture sont en effet les suivants :

	Zinc	Fer	Alumin.	Dural	Durée d'exposition
AIII	10°	12°,5	8°	9°	14 jours.
BI	6°,5	7°,5	15°	14°	25 jours.
BII	21°	24°	17°	18°	25 jours.
CII	5°	4°	3°	3°	13 jours.

Comme nous l'avons remarqué pour l'ultra-violet, le vieillissement ne paraît pas ici influencé par la présence d'essence grasse.

B) Essais des vernis par attaque accélérée.

Pour obtenir les attaques des vernis dans des conditions analogues à celles des intempéries, mais avec des vitesses nettement supérieures, nous avons appliqué les méthodes de trempage soit à froid, soit à chaud, dans l'eau pure ou dans l'eau chargée de sels divers. Les résultats des essais particuliers sont encore consignés dans les tableaux AI à AV et BI à BIV.

Nous donnerons ici quelques détails sur les méthodes suivies et sur les résultats d'ensemble obtenus.

1° Trempage à froid.

Méthode employée :

Pour les essais de trempage à froid, nous avons

opéré de la manière suivante : nous avons plongé les éprouvettes vernies (paraffinées sur les bords sur une largeur de 1 mm. 5) dans une série de bocalx contenant les solutions à essayer (eau distillée, eau de la ville, eau salée à 33 grs par litre et eau oxygénée à 1 0/00 dans l'eau de la ville). Après 4 jours d'immersion, nous exposons les éprouvettes à l'air durant une journée, et nous avons procédé ainsi jusqu'à observation d'une attaque.

Résultats.

A) Eau distillée :

Les vernis aux albertols A_I et A_{II} (voir tableaux I et II) blanchissent après 50 jours. A_{II} est visiblement attaqué sur fer après 4 mois. Avec les vernis au benguela B_I et B_{II}, nous avons observé également un blanchissement du film sur les éprouvettes de fer. Les autres vernis aux albertols A_{III}, A_{IV}, A_V, et au benguela B_{III} et B_{IV} ne présentent aucun changement. Ces résultats mettent en relief l'influence bienfaisante de la standolie de lin de la standolie de bois, dans les vernis aux albertols et au benguela. Les vernis à la colophane C_I et C_{II} blanchissent sur tous les supports après 25 jours et présentent une légère attaque sur fer après 30 jours.

B) Eau de la ville :

Les vernis aux albertols A_I et A_{II} blanchissent sur fer et nous observons une attaque nette après 4 mois. Les vernis A_{III} et A_{IV} présentent sur fer une légère attaque du support après 4 mois. Le

verniss Av laisse apparaître un simple noircissement sur le fer après 4 mois. Les verniss au benguela B_I et B_{II} sur fer sont nettement attaqués au bout de 40 jours. Le verniss B_{III} l'est après 75 jours, tandis que B_{IV} résiste bien. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec l'eau distillée. Les verniss à la colophane C_I et C_{II} ont donné également des résultats analogues à ceux obtenus avec l'eau distillée.

C) *Eau salée :*

Avec le verniss A_I, le zinc et le fer sont rapidement attaqués (15 jours). L'aluminium et le duralumin ne le sont que beaucoup plus lentement (2 mois). Nous avons observé que le verniss A_{III} résiste mieux, car le zinc et le fer ne sont attaqués qu'après 40 et 25 jours. Cependant, leur attaque est complète après 65 et 45 jours. Quant à l'aluminium et au duralumin, ils ne sont pas attaqués, ou le sont très peu, après 6 mois. Pour ce qui est des verniss A_{IV} et A_V, ils résistent mieux encore que les précédents. L'aluminium et le duralumin résistent parfaitement; ils ne subissent pas d'attaque. Quant au fer et au zinc, l'attaque n'apparaît qu'après plusieurs mois. En ce qui concerne les verniss au benguela B_I, B_{II} et B_{IV}, les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le verniss A_{III}, au point de vue de la résistance. Nous avons constaté que la résistance du verniss B_{III} est légèrement supérieure à celle des verniss au benguela, dont nous avons parlé précédemment. Les verniss C_I et C_{II} sont attaqués sur fer et zinc après 15 et 30 jours, sur l'aluminium et le duralumin, après 30 et 70 jours.

L'addition d'essence grasse ne semble pas avoir ici l'influence favorable constatée pour la résistance aux intempéries.

D) *Eau de la ville + 1 0/00 d'eau oxygénée :*

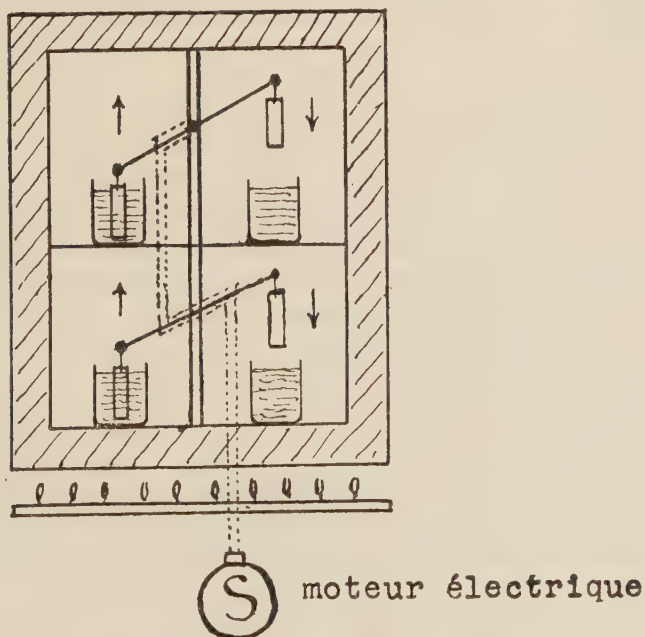
Les essais à l'eau oxygénée donnent des résultats comparables à ceux que nous avons obtenus avec l'eau ordinaire.

2° Immersion et émergence alternées à 55°

Méthode employée.

Le principe de l'appareil que nous avons employé pour les immersions et émergences alternées est le suivant (fig. 6).

Dans une étuve ordinaire de grande capacité, chauffée à gaz et munie d'un régulateur de température, sont disposées, parallèlement aux étagères, des séries de tiges métalliques horizontales. Ces tiges accouplées sont animées d'un mouvement de haut en bas, par un système d'engrenage mû



Etuve à immersion et émergence alternées.

par un moteur électrique dont la mise en route est réglée par un mouvement d'horlogerie fonctionnant par le courant alternatif. Les éprouvettes à essayer sont suspendues aux tiges métalliques avec des ficelles paraffinées. Des bocaux contenant les solutions à expérimenter sur les vernis, sont disposés sur les étagères, de manière à recevoir chacun une des éprouvettes vernies. Le mouvement des tiges est tel que lorsqu'une série d'éprouvettes plonge dans les bocaux, l'autre série émerge.

L'étuve est réglée à la température de 55° et marche sans interruption jour et nuit. La période du mouvement de va et vient des tiges est de 30 minutes, c'est-à-dire que les éprouvettes restent alternativement 30 minutes dans les solutions et 30 minutes hors des solutions dans l'atmosphère de l'étuve.

Résultats.

A) Eau distillée :

Les vernis aux albertols A_I et A_{II} sont attaqués sur fer après 15 et 28 jours. Tous les autres vernis aux albertols et au benguela ne sont pas attaqués au bout de 5 et 7 mois. Les vernis A_I (sur zinc, aluminium et duralumin) sont cependant opacifiés. Les vernis A_I (sur zinc, aluminium et duralumin) sont cependant opacifiés. Les vernis A_{III}, A_{IV}, B_I, B_{II} jaunissent sur fer, tandis que les vernis A_{II}, A_V, B_{II}, B_{IV} restent clairs brillants sur tous les supports.

Pour les vernis à la colophane C_I et C_{II}, ils sont attaqués sur zinc et fer au bout de 80 et 70 jours, sur aluminium et duralumin, ils sont incomplètement attaqués après 5 mois.

B) Eau de la ville :

L'attaque est un peu plus rapide que par l'eau

distillée. L'attaque est profonde et rapide (début 15 jours) pour le zinc et surtout pour le fer avec les vernis A_I et A_{II} ainsi que pour le fer avec les vernis A_{III} et A_V. L'attaque est plus lente (50 jours) sur le fer avec les vernis B_{III} et B_{IV}. Nous avons constaté un léger blanchissement du vernis A_I, sur l'aluminium et le duralumin. Tous ces vernis sont restés inattaqués et clairs après 3 et 4 mois.

Les vernis à la colophane C_I et C_{II} sont complètement attaqués sur zinc et fer après 45 et 30 jours et ne le sont que très lentement sur aluminium et duralumin.

C) *Eau salée* :

Le vernis A_I est attaqué très rapidement (début 5 jours) sur le zinc et sur le fer, mais il l'est plus lentement (45 jours) sur l'aluminium et le duralumin. L'attaque est encore assez rapide (début 15 et 25 jours) sur le fer et sur le zinc avec les vernis A_{II}, A_{III}, A_{IV}, A_V, B_I; elle est plus lente (début 35 à 40 jours) avec B_{II}, B_{III} et B_{IV}. Enfin, tous ces vernis sont détruits dans ces conditions sur fer et zinc en moins de 70 jours. La résistance du vernis sur l'aluminium et le duralumin est meilleure avec A_I, A_{II}, B_I et B_{II}. L'attaque apparaît cependant dans un délai de 3 à 6 mois. Aucune attaque n'est visible sur ces supports avec A_{III}, A_{IV}, A_V, B_{III} et B_{IV}.

Les vernis C_I et C_{II} sont complètement attaqués sur zinc et fer après 30 et 25 jours, sur aluminium et duralumin après 60 jours.

L'addition d'essence grasse améliore souvent nettement la résistance (voir vernis A_{IV}, B_{III} et C_{II} en particulier).

IV. — COMPARAISON ENTRE LA RESISTANCE D'UN VERNIS A L'ACTION DES INTEMPERIES ET SA RESISTANCE VIS-A-VIS DES PROCEDES D'ESSAIS PRECEDENTS.

L'effet des intempéries sur les vernis doit être considéré à deux points de vue :

1° L'attaque destructive du film entraînant une mise à nu et une attaque du métal.

2° La réduction de l'élasticité du film qui amène sa rupture, sous des angles de flexion décroissante.

a) ATTAQUE DESTRUCTIVE DU FILM.

On peut comparer, à ce point de vue, l'action des intempéries à celle de l'eau ou des solutions salines, soit par simple trempage, soit par immersion et émergence alternées. Ces résultats sont rapprochés dans le tableau ci-après.

En résumé, nous pouvons dire que les essais par trempage ou par immersion et émergence alternées donnent des classifications de la résistance des vernis à l'attaque grossièrement concordantes pour les diverses méthodes et pour les intempéries, bien que nous ayons trouvé parfois quelques anomalies, comme celle de l'attaque au trempage alterné pour les vernis B, à l'eau ordinaire. Les essais à l'eau distillée sont lents, même par trempage alterné. Les essais à l'eau ordinaire ne sont sensiblement pas plus rapides par simple trempage que les essais aux intempéries. Par immersion et émergence alternées, ils sont plus rapides, mais ils ne semblent pas donner une classification correcte. Les essais à l'eau salée par simple trempage à froid ou par immersion et émergence alternées donnent une classification assez satisfaisante et ils ont l'avant-

ACTION DES INTEMPÉRIES		TREMPAGE		IMMERSION ET ÉMERSION ALTERNÉES			
		Eau distillée	Eau ordinaire	Eau salée	Eau distillée	Eau ordinaire	Eau salée
		d°	d°.	d°		d°	
a)	Les éprouvettes de fer sont attaquées les premières.						
b)	Albertols sur fer. — Ordre par résistances décroissantes : A _v (résiste plus de 10 mois), A _{iv} (5 mois), A _{ii} (4 mois) A _i (2 mois) A _{iii} (45 jours).	A _{iii} A _{iv} A _v (pas d'attaque) A _{ii} (4 mois). A _i (2 mois).	A _v (pas d'att.) A _{ii} A _{iii} A _{iv} (4 m.) A _v (50 jours). A _{iii} (1 mois)	A _{iv} A _{ii} (3 mois) A _{iii} (28 jours) A _i (25 jours)	A _{iii} A _{iv} A _v (3 m.) A _{ii} (28 jours) A _i (15 jours)	A _{iv} (pas d'atta) A _v (45 jours) A _{iii} (28 jours) A _{ii} (18 jours) A _i (15 jours)	A _{iv} et A _{ii} , (18 j.) A _{ii} (15 jours) A _i (5 jours)
c)	Benguela sur fer. — Ordre par résistances décroissantes : B _{iv} (9 mois), B _{iii} , B _{ii} (8 mois), B _i (2 mois 1/2).	pas d'attaque en 3 mois	B _{iv} (pas d'att.) B _{iii} (75 jours) B _{ii} (40 jours) B _i (35 jours)	B _{iv} B _{iii} (35 j.) B _{ii} B _i (20 jours)	pas d'attaque en 3 mois	B _i B _{ii} (pas d'at.) B _{iii} (50 jours) B _{iv} (45 jours)	B _{iii} (50 jours) B _{ii} (35 jours) B _i (23 jours)
d)	Colophane sur fer. — Ordre par résistances décroissantes : C _i (65 jours), C _{ii} (75 jours).	C _{ii} (75 jours) C _i (30 jours)	C _{ii} (50 jours) C _i (30 jours)	C _{ii} (30 jours) C _i (15 jours)	C _{ii} (45 jours) C _i (25 jours)	C _{ii} (45 jours) C _i (25 jours)	C _{ii} (25 jour!) C _i (25 jours)

tage d'être *très rapides*, puisque quelques jours suffisent pour provoquer l'attaque. Si nous essayons de classer ensemble les vernis aux albertols et les vernis au benguela, la classification cesse ici d'être satisfaisante, puisque avec l'immersion et l'émer-sion alternées, le plus mauvais vernis au benguela B résiste mieux que le meilleur vernis aux albertols A, ce qui ne concorde pas avec les essais aux intempéries.

Conclusion :

Nous pouvons comparer, grossièrement du moins, la résistance aux intempéries des divers vernis d'une même famille par les essais accélérés de trempage à froid ou d'immersion et d'émer-sion alternées, à 55° dans l'eau salée. Si nous voulons comparer avec des vernis gras, de familles différentes (c'est-à-dire préparés avec des résines de classes différentes) les méthodes précédentes doivent être appliquées avec la plus grande circonspection.

b) VIEILLISSEMENT DU FILM (mesuré par l'angle de rupture)

On pourrait penser que ce vieillissement est dû à l'action de la lumière, à une oxydation ou à une polymérisation dont la chaleur devrait accroître la vitesse. Nous devons donc comparer à ce point de vue le vieillissement aux intempéries au vieillissement par ces divers moyens. L'effet de l'ultra-violet n'est pas du tout comparable à celui des intempéries, puisque sur beaucoup de vernis l'effet de l'ultra-violet est nul. L'ozone également ne donne pas d'effet comparable; cet agent plastifie au contraire le film, au moment où il agit sur celui-ci. Il

est vrai qu'après l'action de l'ozone, le film semble subir un vieillissement nettement accéléré, mais il ne paraît pas possible de baser des conclusions valables sur cette observation. La chaleur enfin produite, dans certains cas seulement, des vieillissements accélérés. En outre, le vieillissement artificiel ainsi obtenu ne paraît pas influencé par une addition d'essence grasse, ce qui est contraire au résultat observé dans le vieillissement naturel. D'autre part, certains vernis qui vieillissent rapidement aux intempéries gardent très longtemps leur élasticité, à l'étuve à 70°. Ces diverses méthodes nous paraissent donc sans valeur pour comparer la résistance des vernis au vieillissement. Ces résultats ne doivent pas surprendre, à notre avis. L'agent du vieillissement paraît être, en effet, le siccatif. Il est bien connu qu'un excès de siccatif entraîne une rupture prématurée du film et ici l'influence marquée d'essence grasse, qui agit comme siccatif, vient à l'appui de notre thèse. La perte d'élasticité pour les vernis gras, du moins, paraît donc liée à la présence de ce siccatif qui continue, vis-à-vis du film, son rôle de catalyseur d'oxydation. L'ultra-violet, l'ozone, peuvent provoquer des oxydations, mais celles-ci sont d'un ordre différent. La température doit sans doute théoriquement accélérer la vitesse de la réaction d'oxydation, mais nous savons combien sont fragiles les catalyseurs d'oxydation et avec quelle rapidité ils se trouvent souvent détruits à des températures assez basses. Il est possible que, dans chaque cas, il y ait une température optimale de vieillissement à laquelle il faudrait se placer pour accélérer celui-ci, mais cette température étant visiblement variable avec la nature du vernis, il ne semble pas que l'on puisse espérer en tirer une

méthode pratique de comparaison, sauf pour des vernis de nature bien déterminée, pour lesquels la température optima de vieillissement garde sans doute une valeur assez constante.

VERNIS aux ALBERTOLS

Type A_I

Formule:

Albertols III L....	gram.	
Standolie de lin...	100	
Standolie de bois...	262,5	a) diluant white spirit.
Siccatif (en Co). ..	87,5	b) — essence de térébenthine pure.
Diluant	0,35	c) — — — — — +5 ⁰ / ₀ ess. grasse
	150-275	d) — — — — — +10 ⁰ / ₀ ess. grasse

Essais	Support	VERNIS A ^a _I					VERNIS A ^b _I					VERNIS A ^c _I					VERNIS A ^d _I				
		45 jours	Plage en degrés	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois
Intempéries	zinc	142	100	62	60	simple jaunissement sans attaque.	144	115	60	55	Mêmes observations que ci-contre	85	63	28	26	Mêmes observations au point de vue attaque Vieillessement plus rapide que pour A ^a , et A ^b	70	45	20	20	Mêmes observations que ci-contre
	fer	178	92	73	70	q. q. tâches de rouille après 60 jours le support noircit.	167	106	70	67		145	69	46	43		132	57	38	36	
	alum.	95	63	26	24	pas d'attaque.	96	61	46,5	44		80	54	17	16		68	32	15	15	
	dur.	102	67	30	29	simple ternissement sans attaque	104,5	68	30	29		83	58	21	19		70	44	18,5	18	

Trempeage à froid

Essais	Support	Observations	Même résultat que ci-contre.	Même résultat que ci-contre.
eau distillée	zinc fer alum dur.	La couche de vernis blanchit après 60 jours. Pas d'attaque au bout de 3 mois.	Léger blanchissement apr. 4 mois. Pas d'attaque visible après 8 mois.	Même résultat que ci-contre.
eau de ville	zinc fer alum. dur.	Blanchissement accompagné d'une légère attaque du support après 60 jours.	Blanchissement après 4 mois. Quelques taches de rouille après 3 mois. Rien après 8 mois.	d°
eau salée 33 g. ⁰ / ₁₀₀	zinc fer alum. dur.	Début d'attaque 15 jours; attaque très profonde après un mois. Attaque légère sur les bords après 45 jours. Attaque légère sur les bords après 2 mois.	Début d'attaque après 25 jours. Complète après 30 jours. Pas d'attaque ni blanchissement après 6 mois.	d°
eau de ville + H ² O ² 1 ⁰ / ₁₀₀	zinc fer alum. dur.	Blanchissement puis attaque très légère après 30 jours. Plus forte pour le fer. Blanchissement sans attaque.	Début d'attaque après 25 j. Complète après 83 j. Support en fer noirci. Pas d'attaque ni blanchissement après 6 mois.	d°

Immersion et Emersion alternées à 55°

Essais	Support	Observations	Même résultat que ci-contre.	Mêmes observations que ci-contre (Zn). Légère attaque après 30 j. (Fer).
eau distillée	zinc fer alum. dur.	Terni, légères craquelures après 45 jours. Attaque sur les bords après 15 j. se généralise lentement. Film opacifié après 40 jours.	Léger blanchissement apr. 32 jours pendant l'immersion. Teinte normale pendant l'émersion. Pas d'attaque après 6 mois.	d°
eau de ville	zinc fer alum. dur.	Début d'attaque 15 jours. Complète après 42 jours. Vernis opacifié reste adhérent. Début d'attaque après 30 jours. Début d'attaque après 5 jours. Complète après 25 jours.	Léger blanchissement apr. 32 jours. Légère attaque sur les bords après 28 jours. Pas d'attaque ap. 6 mois. Début d'attaque après 15 jours. Complète après 25 jours.	d°
eau salée 33 g. ⁰ / ₁₀₀	fer alum. dur.	Après 40 jours le film a disparu. Début d'attaque après 45 jours. L'attaque se généralise lentement.	Début d'attaque après 8 j. Complète après 47 j. Léger blanch. apr. 32 j. Pas d'attaque ap. 6 mois.	d°
ultra-violet	zinc fer alum dur.	Jaunissement du film. Pas d'attaque ni de vieillissement notable après 36 jours. Le métal craque avant le vernis.	Jaunissement sans attaque mais vieillissement plus rapide. Le vernis craque avant le métal aux essais Dixmier après 24 j.	Mêmes résultats que ci-contre après 32 jours.

VERNIS aux ALBERTOLS

Type Au

Formule :
 gram.
 Albertol 209 L..... 100
 Huile de lin..... 100
 Standoile de lin... 225
 Standoile de bois... 125
 Siccatif (en Co)..... 0,45
 Diluant..... 200-300

a) diluant white spirit.
 b) — essence de térébenthine pure.
 c) — + 50% ess. Grasse
 d) — + 100% —

Essais	Support		VERNIS A ^a _{II}				VERNIS A ^b _{II}				VERNIS A ^c _{II}				VERNIS A ^d _{II}			
	Phage en degrés		45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	
Intempéries	zinc	135 112	60	58	Jaunissement pas d'attaque.		136	109	60	59		116	72	44	44	jaunissement sans attaque		
	fer	165 152	80	78	q.-q. taches de rouille après 75 j l'attaq. se généralise lent.		170	90	64	63	Mêmes observations que ci-contre	132	65	»	»	Attaq. complète après 85 j.		
	alum.	109 71	40	39	Pas d'attaque reste brillant		118	80	28	28		92	53	15	15	Reste brillant pas d'attaque		
	dur.	102 62	37	39	Pas d'attaque ternit après 60 jours.		107	68	23	23		93	49	28	27	Terminé après 75 j p d'attaq.		

Trempage à froid		VERNIS A _{II} ^b		VERNIS A _{II} ^c		VERNIS A _{II} ^d	
eau distillée	zinc fer alum. dur.	Blanchissement sans attaque après 3 mois. Légère attaque après 4 mois, pas complète après 6 mois. Pas d'attaque ni blanchissement après 7 mois.		Même résultat que ci-con- tre.		Même résultat que ci-con- tre.	
eau de ville	zinc fer alum. dur.	Blanchissement après 3 mois, pas d'attaque après 6 mois. Légère attaque après 3 mois, pas complète après 7 mois. Blanchissement pendant l'im- mersion. Teinte normale pen- dant l'émersion après 3 mois.		do		do	
eau salée 33 g. °/o	zinc fer alum. dur.	Début d'attaque après 3 mois, complète après 3 mois. Début d'attaque après 3 mois, complète après 4 mois. Rien après 7 mois.		do		do	
eau de ville + H ₂ O ₂ 1 °/o	zinc fer alum. dur.	Rien après 3 mois. Le support noircit après 3 mois. Pas d'attaque visible après 7 mois. Rien après 7 mois.		do		do	

Immersion et Emerision alternées à 55°

eau distillée	zinc fer alum. dur.	Pas d'attaque ni blanchisse- ment après 3 mois. Légère attaque après 28 jours. Complète après 3 mois.	Même résultat que ci-con- tre.	Même résultat que ci-con- tre.
eau de ville	zinc fer alum. dur.	Attaque légère sur les bords après 27 j. Compl. apr. 7 m. Attaque profonde sur les bords après 48 jours. Complète après 43 jours. Léger jauissement. Pas d'atta- que après 7 mois.	do	Alt. légère après 23 j. complète après 60 j. do
eau salée 33 g. °/o	zinc fer alum. dur.	Attaque profonde après 37 jours. Attaque complète après 34 jours. Rien après 3 mois. Léger jau- sissement. (commencement) d'attaque après 6 mois.	do	Même résultat que ci-con- tre.

VERNIS aux ALBERTOLS

Type A_{III}

Formule :

Albertol III L.....	gram.	
Standolie de lin.....	100	
Standolie de bois....	75	a) diluant white spirit.
Siccatif (en Co).....	450	b) — essence de térébenthine pure.
Diluant.....	0.5	c) — — — +5% ess. grasse
	150-200	d) — — — +10% — —

Essais	Support	VERNIS A ^a _{III}					VERNIS A ^b _{III}					VERNIS A ^c _{III}					VERNIS A ^d _{III}				
		Plage en degrés	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois
Intempéries	zinc	128	99	61	60	jaunissement sans attaq. ap. 10 mois	115	96	46	46		102	86	48	46	jaunissement sans attaque début d'att. ap. 75 j. att. générale ap. 8 m.	108	79	50	58	
	fer	176	103	»	»	début d'attaque apr. 45 j. compl. ap. 115 j.	178	107	»	»	Mêmes observations que ci-contre	160	92	73	70	brill. s. att. visible apr. 10 m. terni apr. 4 m. p. att. ap. 10 m.	152	118	81	80	Mêmes observations que ci-contre
	alum.	95	72	28	28	reste brillant sans attaq. après 10 m.	93	70	20	20		78	56	20	20		98	72	30	30	
	durl.	102	87	30	29	terni apr. 4 m. pas d'attaq. ap. 10 m.	99	84	22	21		82	63	27	25		95	66	28	25	
Trempage à froid		VERNIS A ^b _{III}					VERNIS A ^c _{III}					VERNIS A ^d _{III}					Conclusions				
eau distillée	zinc	Pas d'attaque ni de blanchissement après 6 mois.					Même résultat que ci-contre.					d°									
	alum.	Pas d'attaque ni de blanchissement après 6 mois.					d°					d°									
	fer	Quelques taches de rouille après 4 mois.					d°					d°									
	alum.	Rien après 6 mois.					d°					d°									
eau de ville	zinc	Début d'attaque après 40 jours. Complète après 65 jours. Quelques taches de rouille après 26 jours. Attaque généralisée après 45 jours.					d°					d°									
	fer	Rien après 6 mois.					d°					d°									
	alum.	Quelques piqûres du vernis après 5 mois.					d°					d°									
	alum.	Le vernis jaunit légèrement après 15 jours. Pas d'attaque après 6 mois.					d°					d°									
eau salée 33g. 0/00	zinc	Le vernis jaunit légèrement après 15 jours. Pas d'attaque après 6 mois.					d°					d°									
	fer	Le vernis jaunit légèrement après 15 jours. Pas d'attaque après 6 mois.					d°					d°									
	alum.	Rien après 6 mois.					d°					d°									
	alum.	Rien après 6 mois.					d°					d°									
eau de ville + H ² O ² 1 0/00	zinc	Le vernis jaunit légèrement après 15 jours. Pas d'attaque après 6 mois.					d°					d°									
	fer	Le vernis jaunit légèrement après 15 jours. Pas d'attaque après 6 mois.					d°					d°									
	alum.	Rien après 6 mois.					d°					d°									
	alum.	Rien après 6 mois.					d°					d°									

Immersion et Emersion alternées à 55°

eau distillée	zinc	Pas d'attaque ni blanchissement après 6 mois.	d°	d°
	fer alum. dur.	Léger jaunissement. Pas d'attaque ni blanchissement après 6 mois.		
eau de ville	zinc	Pas d'attaque ni blanchissement après 6 mois.	d°	d°
	fer alum. dur.	Légère attaque sur les bords après 28 jours. Complète après 4 mois. Rien après 6 mois. Rien après 6 mois.		
eau salée 33 g. °/00	zinc	Début d'attaque après 24 jours. Complète après 30 jours.	d°	d°
	fer alum.	Début d'attaque sur les bords après 18 jours. Complète après 23 jours. Léger jaunissement. Pas d'atta-		

VERNIS aux ALBERTOLS

Type A_V

Formule:

Albertol III L.....	gram.	a) diluant white spirit
Huile de bois épaisse	100	b) — essence de térébenthine pure.
Siccatif (en Col.).....	300	c) — — — + 50/0 ess. grasse
Diluant	0,3	d) — — — + 100/0 —
	100-300	

Essais	Support	VERNIS A ^a _V					VERNIS A ^b _V					VERNIS A ^c _V					VERNIS A ^d _V				
		45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations
Intempéries	zinc	114	97	81	79	léger jaunissement	119	101	83	80		100	85	47	46		93	68	44	44	
	fer	166	101	100	95	léger jaunissement, pas d'attaq. ap 10 m.	170	109	87	80	mêmes résul- tats que ci-contre	168	110	97	95	mêmes résul- tats que ci-contre	170	107	95,5	95	mêmes résul- tats que ci-contre
	alum.	108	63	48	44	verniss brul, pas d'att. visible après 10 m	110	68	58	55		92	54	52	50		90	50	48	46	
	dural.	111	67	57	53	terni, pas d'attaque après 10 mois.	118	70	62	62		93	57	47	44		89	54	45	44	
Trempage à froid		VERNIS A ^b _V					VERNIS A ^c _V					VERNIS A ^d _V									
eau distillée	zinc alum. dur.	Pas d'attaque ni blanchissement après 4 mois.					d°					d°									
	eau de ville	Rien après 4 mois. Support noirci. Pas d'attaque après 4 mois. Rien après 4 mois.					d°					d°									
eau salée 33 gr.°/100	zinc	Début d'attaque après 60 jours. Complète après 75 jours.					d°					d°									
	fer alum. dur.	Début d'attaque après 50 jours. Complète après 65 jours. Rien après 4 mois.					d°					d°									
eau de ville + H ² O ² 1°/100	zinc fer alum. dur.	Terni. Pas d'attaque après 4 m. Support noirci. Pas d'attaque après 3 mois. Rien après 4 mois.					d°					d°									
	Immersion et Emersion alternées à 55°																				
eau distillée	zinc fer alum. dur.	Rien après 4 mois. Rien après 4 mois. Rien après 4 mois. Rien après 4 mois.					d°					d°					d°				
	eau de ville	Rien après 4 mois. Début d'attaque après 43 jours. Complète après 85 jours. Rien après 4 mois.					d°					d°					Même résultat que ci-con- tre.				
eau salée 33 gr.°/100	zinc fer alum. dur.	Attaque profonde après 18 jours. Complète après 38 jours. Attaque profonde après 18 jours. Complète après 38 jours. Rien après 4 mois. Léger jaunissement. Sans atta- que après 4 mois.					Début att. apr. 30 j., com- plète après 55 j. d°					Même résultat que ci-con- tre.					d°				
	eau de ville																				

VERNIS au BENGUELA

Type B₁

Formule :

gram.
Benguela..... 100
Huile de lin crue 100
Siccatif (en Co)..... 0,2
Diluant..... 100

a) diluant white spirit.
b) — essence de térébenthine pure.
c) — — + 50% ess. grasse
d) — — + 100% —

Essais	Support	VERNIS B _I ^a				VERNIS B _I ^b				VERNIS B _I ^c				VERNIS B _I ^d								
		Pliage en degrés	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations					
Intempéries	zinc	129	88	66	58	58	simple jauniss ^t sans attaque après 10 m.	128	92	75	72	mêmes résultats que ci-contre	105	73	59	57	rien après 10 mois, début d'att. ap. 7m., pas compl. après 10 mois, rien ap. 10 m.	93	64	52	52	mêmes résultats que ci-contre
	fer	160	134	»	»	»	début d'attaque apr. 7-j. compl. ap. 125-j.	155	129	»	»		149	118	98	96		144	103	91	90	
	alum.	85	67	52	50	rien après 10 mois	simple terniss ^t sans attaque après 10 m.	90	71	60	58	72	53	43	40	rien ap. 10 m.	70	50	36	34		
	dur.	87	57	49	40	attaque après 10 m.		88	62	47	44	80	61	38	37	76	42	32	32			
Tempéage à froid		VERNIS B _I ^b					VERNIS B _I ^c					VERNIS B _I ^d					Conclusions					
eau distillée	zinc	Rien après 3 mois.					d°					d°										
	fer	Blanchissement après 20 jours. Pas d'attaque après 3 mois. Vernis brillant. Pas d'attaque après 3 mois.																				
eau de ville	alum.	Blanchissement après 18 jours. Pas d'attaque après 3 mois.					d°					d°										
	dur.	Début d'attaque après 63 jours. Complète après 40 jours. Blanchissement s. attaque après 20 jours. Début d'attaque après 3 mois. Pas complète après 3 mois.																				
eau salée 33 gr. 0 / 100	alum.	Début d'attaque après 20 jours. Complète après 63 jours. Début d'attaque après 20 jours. Complète après 40 jours. Blanchissement s. attaque après 20 jours. Début d'attaque après 3 mois. Pas complète après 3 mois.					d°					d°										
	dur.	Blanchissement s. attaque après 20 jours. Début d'attaque après 2 mois. Pas complète après 3 mois.																				
eau de ville + H ² O ² 1 0 / 100	zinc	Blanchissement s. attaque après 3 mois.					d°					d°										
	fer	Blanchissement s. attaque après 3 mois.																				
	alum.	Support noirci. Début d'attaque après 3 mois.					d°					d°										
	dur.	Blanchissement s. attaque après 3 mois.																				
On voit que l'addition d'es- sence grasse dans le cas d'huile de lin crue, n'empêche pas l'attaque des vernis.																						

VERNIS au BENGUELA

Type B_{II}

Formule :

Benguela.....	gram.	
Huile de lin crue.....	100	a) diluant white spirit
Siccatif (en Co).....	300	b) — essence de térébenthine pure.
Diluant	0,2	c) — — — +50 ⁰ / ₀ ess. grasse
	150	d) — — — +100 ⁰ / ₀ —

Essais	Support	VERNIS B ^a _{II}					VERNIS B ^b _{II}					VERNIS B ^c _{II}					VERNIS B ^d _{II}					
		Plage		45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations		45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations		45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations		
Intempéries	zinc	125		103	90	88	léger jaunissement pas d'attaq. ap. 10 m.	128	107	93	90	teint. jaune pas d'att. ap. 10 m.	100	55	49	40	mêmes obser. que ci-contre	94	55	46	40	mêmes obser. que ci-contre
	fer	188		154	136	122	attaque généralisée après 8 m. pas complète après 10 mois	192	158	122	»	attaq. général. après 9 mois	190	158	130	100	que l'on tâche route après 9 mois.	175	122	100	90	mêmes obser. que ci-contre
	alum.	114		74	56	50	vernis brillant pas d'attaque ap. 10 m.	118	57	50	50	brill. pas d'att. après 10 mois	112	52	46	40	mêmes obser. que ci-contre	97	63	49	42	mêmes obser. que ci-contre
	durl.	109		63	52	50	terni, pas d'attaque après 10 mois	122	100	93	80	terni, pas d'att. après 10 mois	133	94	79	70		115	91	61	60	
Trennag e à froid		VERNIS B ^b _{II}					VERNIS B ^c _{II}					VERNIS B ^c _{II}					VERNIS B ^c _{II}					
eau distillée	zinc	Rien après 2 mois.					d°					d°					d°					
	fer	Blanchissement après 20 jours.																				
	alum. dur.	Pas d'attaque après 2 mois.																				
eau de ville	zinc	Rien après 2 mois.																				
	fer	Blanchissement pendant l'immersion teinte normale pendant l'émersion.																				
	alum. dur.	Début d'attaque après 40 jours. Pas complète après 60 jours.																				
eau salée 33 gr. ⁰ / ₁₀₀	zinc	Rien après 2 mois.																				
	fer	Début d'attaque après 25 jours. Complète après 58 jours.																				
	alum. dur.	Début d'attaque après 25 jours. Complète après 45 jours.																				
eau de ville + H ² O ² 1 ^c / ₁₀₀	zinc	Rien après 2 mois.																				
	fer	Blanchissement s. attaque après 2 mois.																				
	alum. dur.	Support noirci sans attaque après 2 mois. Blanchissement s. attaque après 2 mois.																				

Immersion et Emersion alternées à 55°

eau distillée	zinc	Rien après 2 mois.				d°											
	fer	Léger jaunissement après 40 j.															
	alum. dur.	Vernis brillant. Pas d'attaque après 2 mois.															
eau de ville	zinc	Vernis brillant. Rien après 2 m.				d°											
	fer	Léger jaunissement. Pas d'atta- que après 2 mois.															
	alum. dur.	Vernis brillant. Pas d'attaque après 2 mois.															
eau salée 33 gr ⁰ / ₁₀₀	zinc	Début d'attaque après 35 jours.				d°											
	fer	Complète après 55 jours.															
	alum. dur.	Début d'attaque après 35 jours. Complète après 55 jours.															
ultra- violet	zinc	Début d'attaque après 50 jours.				d°											
	fer	Pas complète après 60 jours.															
	alum. dur.	Rien après 2 mois.															
zinc	fer	Rien après 2 mois.															
	alum.	Rien après 2 mois.															
	alum. dur.	Rien après 2 mois.															
zinc	fer	Les éprouvettes ozonisées, trem-															
	alum.																
	alum. dur.																

VERNIS au BENGUELA

Type B_{III}

Formule :

Benguela..... grm.
 Standoite de lin 100
 Siccatif (en Co)..... 100
 Diluant 0,2
 a) diluant white spirit.
 b) essence de térébenthine pure.
 c) — — — — — + 10% ess. grasse
 d) — — — — — —

Essais	Support	Pliage	VERNIS B ^a _{III}				VERNIS B ^b _{III}				VERNIS B ^c _{III}				VERNIS B ^d _{III}			
			45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	
Intempéries	zinc	138	110	90	89	teinte jaune pas d'attaq. visib. apr. 10 m. quelques tâches de rouille après 8 mois Pas d'attaque après 10 mois pas d'attaque après 10 mois	142	117	119	73	mêmes résultats que ci-contre	60	60	58	52	mêmes résultats que ci-contre		
	fer	177	138	108	107		167	156	128	103		144	97	73	70			
	alum.	110	92	65	63		109	95	90	45		38	34	90	48			
	durl.	129	97	71	70		132	124	100	69		130	100	55	50			
Trempeage à froid			VERNIS B ^b _{III}				VERNIS B ^c _{III}				VERNIS B ^d _{III}				Conclusions			
eau distillée	zinc fer alum.	Rien après 3 mois.				do	do				do				On voit que l'huile cuite dans un vernis protège mieux le support que l'huile crue.			
eau de ville	zinc fer alum.	Rien après 3 mois. Quelques taches de rouille après 75 jours.				do	Rien après 3 mois.				Même résultat que ci-con- tre.							
eau salée 33 gr. / 100	zinc fer alum.	Début d'attaque après 40 jours. Complète après 85 jours. Début d'attaque après 33 jours. Complète après 75 jours.				Début att. apr. 35 j., com- plète apr. 75 j.	Début att. apr. 45 j., com- plète apr. 70 j.				Même résultat que ci-con- tre.							
eau de ville + H ² O ² 1 % / 100	zinc fer alum.	Début d'attaque après 60 jours. Pas complète après 3 mois.				Début att. apr. 80 j., pas complète apr. 3 mois.	Rien après 3 mois.				Même résultat que ci-con- tre.							

Immersion et Emergions alternées à 55°

eau distillée	zinc fer alum.	Rien après 3 mois. Rien après 3 mois. Vernis brillant. Pas d'attaque après 3 mois.	Rien après 3 mois. do	do
eau de ville	zinc fer alum.	Vernis brillant. Rien après 3 m. Quelques tâches de rouille après 50 jours. Pas d'attaque com- plète après 3 mois.	Rien après 3 mois. Pas d'attaque apr. 3 mois.	do
eau salée 33 gr. / 100	zinc fer alum.	Début d'attaque après 50 jours. Complète après 60 jours.	Rien après 3 mois.	do
ultra-violet	zinc fer alum.	Rien après 3 mois. Rien après 3 mois.	Rien après 3 mois.	do

8 h.

Sh.

Sh.

zinc Les épreuves ont été faites dans l'eau pendant 24 h.

fer 24 h.

20° Vitesse de séchage plus rapide.

VERNIS au BENGUELA

Type B_{IV}

Formule :

Formule :		
	gramm.	
Benguela.....	100	a) diluant white spirit.
Standolie	300	b) — essence de térébenthine pure.
Siccatif (en Co).....	0,2	c) — — — + 50 ⁰ / ₀ ess. grasse
Diluant.....	250	d) — — — + 10 ⁰ / ₀ —

Essais	Support	VERNIS B ^a _{IV}					VERNIS B ^a _{IV}					VERNIS B ^c _{IV}					VERNIS B ^d _V									
		45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations	45 jours	3 mois	7 mois	10 mois	Observations					
Intempéries	zinc	137	97	68	65	tein. léger jaune ap. 45 j. pas att. 10 ap. m.	142	103	79	77	mêmes observations que ci-contre	129	108	80	80	mêmes observations que ci-contre	85	79	60	60	mêmes observations que ci-contre					
	fer	191	136	106	100	qq. tach. de rouil. ap. 9m. p. comp. ap. 10m.	179	142	112	110		149	111	74	73		140	93	68	64		64				
	alum.	149	108	84	80	vern. brillant., rien après 40 mois.	123	103	84	81		100	82	57	57		93	72	52	48		48				
	dur-l.	128	93	63	60	terni. pas d'attaque après 10 mois	119	87	58	54		110	81	56	55		83	64	48	44		44				
Trempage à froid																										
eau distillée alum. dur.	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
eau de ville alum. dur.	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
eau salée 33 gr. 0/0	alum.	Début d'attaque après 30 jours. Complète après 75 jours.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Début d'attaque après 35 jours. Complète après 45 jours.																								
eau de ville + H ² O ² 1 0/100	alum.	Début d'attaque après 70 jours. Complète après 85 jours.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
Immersions et Emerisions alternées à 55°																										
eau distillée alum. dur.	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
eau de ville alum. dur.	zinc	Vernis brillant. Rien après 3 m. Quelques taches de rouille après 45 jours. Attaque complète après 75 jours.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Vernis brillant. Rien après 3 m. Début attaque après 45 jours. Complète après 70 jours.																								
eau salée 33 gr. 0/100	alum.	Vernis brillant. Rien après 3 m. Début attaque après 45 jours. Complète après 65 jours.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ultra-violet	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.																								
ozone	zinc	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	fer	Rien après 3 mois.																								
alum. dur.	alum.	Rien après 3 mois.																				d°	d°	d°	d°	L'excès d'huile cuite ne protège pas bien les supports employés.
	dur.	Rien après 3 mois.</																								

CONCLUSIONS GENERALES

Le but de ce travail était, nous l'avons dit, d'étudier le vieillissement des vernis gras et de préciser les méthodes pratiques susceptibles d'être employées pour permettre de déterminer rapidement et scientifiquement la qualité d'un vernis. Nous avons étudié un certain nombre de formules et essayé d'assez nombreuses méthodes. Voyons donc les conclusions pratiques que nous pouvons tirer de notre travail et susceptibles d'intéresser l'industrie et le consommateur.

1° Comparaison des divers vernis.

Nous nous placerons au triple point de vue de l'influence de la gomme, de l'huile et du solvant. Les vernis aux gommés naturelles (les copals benguela) se sont montrés supérieurs aux autres vernis, par leur résistance aux intempéries, mais inférieurs aux vernis aux albertols quant à leur résistance aux agents chimiques.

Les albertols donnent aux vernis plus d'élasticité et plus de résistance à l'attaque que le copal benguela et la colophane. L'huile cuite (standolie de lin ou de bois) est l'agent contenu dans le vernis qui lui communique le plus d'élasticité et le plus de résistance.

Parmi les solvants essayés, l'essence de térébenthine s'est révélée nettement supérieure au white

spirit. Elle accroît d'autant plus la résistance aux intempéries et aux agents chimiques qu'elle contient de l'essence grasse, mais il a été observé que l'essence grasse joue le rôle de siccatif et que sa proportion ne doit pas dépasser une certaine limite, car l'excès de siccatif, nous le savons, est l'ennemi d'une bonne élasticité.

2° Comparaison des méthodes d'essais.

1° Pour étudier la résistance à l'attaque, nous conseillons le trempage à froid ou le trempage par immersion et émergence alternée dans l'eau salée à 33 grs par litre, pour comparer les vernis d'une même famille.

2° Pour étudier la variation de l'élasticité des vernis, les méthodes de vieillissement artificiel quoique rapides, ne donnent pas de résultats satisfaisants, car ils ne sont pas comparables aux effets des intempéries. Le flexomètre est l'appareil que nous recommandons pour mesurer avec précision, l'élasticité décroissante des vernis avec le vieillissement.

Nous serions heureux si les indications données dans cette publication apportaient une légère contribution à l'amélioration des méthodes d'essais des vernis.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Vu :

Bordeaux, le 14 novembre 1933.

Le Doyen,

Le Recteur de l'Académie

G. DUPONT

TERRACHER.

Imprimerie Fredou & Manville, 6, rue Sainte-Eugénie, Bordeaux.

